

Giulliani Sachinelli Garcia

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS
MISTAS DO SISTEMA BSCF PARA SEPARAÇÃO DE
OXIGÊNIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade
Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador/UFSC: Dachamir Hotza

Coorientador/UFSC: Ricardo A. F. Machado

Supervisor/UQ: João Carlos Diniz da Costa

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Garcia, Giulliani Sachinelli

Desenvolvimento de membranas cerâmicas mistas do sistema BSCF para separação de oxigênio [dissertação] / Giulliani Sachinelli Garcia ; orientador, Dachamir Hotza ; coorientador, Ricardo Antonio Francisco Machado. - Florianópolis, SC, 2013.

103 p. ; 21cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. MIEC. 3. Perovskita. 4. Membranas cerâmicas. I. Hotza, Dachamir. II. Machado, Ricardo Antonio Francisco. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Giulliani Sachinelli Garcia

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS
CERÂMICAS MISTAS PARA SEPARAÇÃO DE OXIGÊNIO**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 8 de março de 2013.

Prof. Dr. Antonio P. N. de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Dachamir Hotza
Orientador
EQA/UFSC

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
EEL//UFSC



Prof. Dr. João Batista Rodrigues
Neto
ARA/UFSC



Prof.^a Dr.^a Sonia Regina
Homem de Mello Castanho
IPEN

A todos que estão presentes na minha vida,
contribuindo diariamente para a minha
evolução pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao Prof. Dachamir Hotza pela orientação e sabedoria transmitida e também pela incrível capacidade de se multiplicar para conseguir atender a todos os seus orientandos.

Ao Prof. Ricardo Machado por ter disponibilizado o LCP para a realização de análises.

Ao Prof. Joe Diniz da Costa e todos os membros do grupo FIMLab, por terem me recebido com atenção e paciência para transmitirem seus conhecimentos.

À Priscila Lemes Rachadel, a grande amiga que eu ganhei e que participou de maneira intensiva no meu (nosso) trabalho, colaborando de todas as formas para o seu desenvolvimento.

Aos membros da banca, Prof. Carlos Rambo, Prof. João Batista e Prof. Sonia Regina Homem de Mello Castanho por aceitar o convite para correção e colaboração nessa dissertação de mestrado.

Ao chefe de expediente do PGMAT, Rogério Campos, pelas tantas vezes em que pedi sua ajuda e por ele sempre me atender da melhor maneira possível.

Um agradecimento mais do que especial ao Daniel Spudeit por todo carinho, amor, dedicação, paciência e mais do que nunca, pelo incentivo constante para eu tentar fazer meu melhor.

À minha mãe, Cristina, que mesmo de longe, me deu forças para crescer profissionalmente e tentar ser tão bem sucedida quanto ela é e sempre será.

À Petrobrás, pelo auxílio financeiro e à UFSC por todo o amparo acadêmico.

“O que prevemos raramente ocorre.
O que menos esperamos geralmente acontece.”

(Benjamin Disraeli)

RESUMO

Nesta dissertação foram produzidas membranas de condução mista iônica-eletrônica (MIEC) com estrutura perovskita. Esse tipo de membrana cerâmica possui a capacidade de separar seletivamente o oxigênio do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio através de processos iônicos e eletrônicos, onde o oxigênio do ar é permeado pela membrana de forma iônica, enquanto que elétrons caminham no sentido contrário para manter a neutralidade elétrica da membrana. Membranas com a composição do tipo BSCF 5582 com três diferentes espessuras foram produzidas pelo método Pechini modificado (sol-gel com rota de complexação EDTA-citrato) e submetidas à análise de caracterização para confirmar sua estrutura, propriedades e condução. Fatores que alteram a permeação de oxigênio, como gradiente de pressão parcial de oxigênio, espessura, temperatura e composição do material, foram estudados para melhor compreensão do funcionamento das membranas. Outros fatores que aumentam o desempenho das membranas, como deposição das membranas sobre substratos porosos, deposição de camadas catalíticas e substituição parcial da composição original por outros elementos, também foram estudados. Padrões de difração de raios-X mostraram a formação de uma estrutura cristalina do tipo cúbica. As micrografias de amostras sinterizadas mostraram baixa porosidade e diâmetro médio de grãos de 10 μm . Fluxos de permeação de oxigênio foram medidos entre 700 e 900°C, atingindo um valor máximo de 2,38 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 900°C para uma membrana MIEC com 1,02 mm de espessura e fluxo de gás de arraste (Ar) de 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Análises termogravimétrica e iodométrica possibilitaram o cálculo do teor de vacâncias de oxigênio a temperatura ambiente, chegando à composição final de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,6}$.

Palavras-chave: MIEC, membranas cerâmicas, perovskita.

ABSTRACT

In this thesis mixed ionic-electronic conducting membranes (*MIEC*) with perovskite structure were produced. This kind of ceramic membrane has the ability to separate selectively oxygen from air or other gas mixtures containing oxygen through electronic and ionic processes, where oxygen from the air is permeated by ionic transport, while electrons move in the opposite direction to maintain the electrical neutrality of the membrane. Thus, these membranes are useful in industrial processes that require oxygen supply. BSCF 5582 membranes with three different thicknesses were produced by modified Pechini method (sol-gel route complexation with citrate-EDTA) and analyzed for characterization to confirm their structure, properties and conduction. Factors that affect the oxygen permeation, such as partial pressure gradient, thickness, material composition and temperature were studied to better understand the functioning of the membranes. Other factors that increase the performance of the membranes, such as deposition of membranes on porous substrates, deposition of catalyst layers and partial substitution of the original composition by other elements were also studied and will serve as a basis for future studies. X-ray diffraction patterns showed the formation of a cubic crystalline structure. The micrographs of sintered samples showed low porosity and average grain diameter of 10 μm . Oxygen permeation fluxes were measured between 700 and 900°C, reaching a maximum of 2.38 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 900 ° C for a MIEC membrane with 1.02 mm thickness and sweep gas flow (Argon) of 100 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Thermogravimetric and iodometric analysis allowed the calculation of the oxygen vacancy content at room temperature, reaching the final composition $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.6}$.

Keywords: MIEC, ceramic membranes, perovskite.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral de uma perovskita. [12]	8
Figura 2: Defeitos pontuais: (a) defeito de Frenkel e (b) defeito de Schottky.....	10
Figura 3: Estrutura cristalina do $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, representada pela supercélula de 40 átomos. As bolas vermelhas representam o oxigênio. [15]	10
Figura 4: Transporte de oxigênio através de uma membrana <i>MIEC</i>	12
Figura 5: Variação do regime controlado por difusão no volume para o controlado por reação de troca na superfície, conforme se diminui a espessura da membrana [4].	15
Figura 6: Fluxo de permeação de oxigênio em função da temperatura, para membranas de diferentes espessuras [26].	16
Figura 7: (a) Disco de membrana planar [28], fotografia (b) e micrografia (c) das fibras ocas [29].	17
Figura 8: Micrografia da seção transversal de uma membrana LSCF suportada em um substrato poroso [9].	22
Figura 9: Micrografias da superfície de membranas LSCF modificadas com Pd [30].	23
Figura 10: Efeito da deposição de paládio em membranas LSCF [30].	24
Figura 11: Diagrama de Arrhenius para os fluxos de oxigênio de membranas LSCF com e sem deposição de paládio [30].	25
Figura 12: Fluxo de permeação de oxigênio em função da temperatura, para diversas dopagens com ítrio [2].	27
Figura 13: Fluxo de permeação de oxigênio em função da substituição por ítrio, para diversas curvas de temperatura [2].	28
Figura 14: Fluxo de permeação de oxigênio em membranas sintetizadas pelos métodos SSR e EC [115].	34
Figura 15: Microscopia de membranas sintetizadas pelos métodos SSR (a) e EC (b) [115].	35
Figura 16: Fluxograma do processo sol-gel via rota de complexação EDTA-citrato.....	38
Figura 17: Fluxograma das etapas de calcinação do pó cerâmico à sinterização das membranas.	40
Figura 18: Fluxograma da titulação iodométrica.....	42
Figura 19: Aparato para permeação de oxigênio em membranas planares.....	44
Figura 20: (a) Aparato para permeação de oxigênio (FIMLab/UQ) e (b) detalhe da abertura do tubo de quartzo.	44

Figura 21: Temperatura <i>versus</i> tempo para a selagem das membranas no aparato de permeação.	45
Figura 22: Membrana #1, sinterizada a 1050°C.	47
Figura 23: Curva de distribuição de tamanho de partículas.	48
Figura 24: Gráfico estatístico de distribuição de tamanho de partículas.	49
Figura 25: Difratoграмas do pó de BSCF 5582 sinterizado a 1050°C (superior) e do pó de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (inferior) [2].	50
Figura 26: Valores dos parâmetros de rede.	51
Figura 27: Micrografias (a) e (b) da seção transversal (x 1000 e x 2500) e (c) e (d) da superfície (x 1000 e x 2500) da membrana de BSCF 5582, 1,02 mm de espessura.	52
Figura 28: Micrografias (a) e (b) da seção transversal (x 1000 e x 2500) e (c) e (d) da superfície (x 1000 e x 2500) da membrana de BSCF 5582, 1,27 mm de espessura.	53
Figura 29: Micrografias (a) e (b) da seção transversal (x 1000 e x 2500) e (c) e (d) da superfície (x 1000 e x 2500) da membrana de BSCF 5582, 1,48 mm de espessura.	54
Figura 30: Micrografia da superfície da membrana de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ [2].	55
Figura 31: Comportamento do conteúdo de vacâncias de oxigênio em função da temperatura.	59
Figura 32: Estequiometria de oxigênio em função da temperatura para membranas BSCFY [2].	60
Figura 33: Valores de fluxo de permeação de oxigênio em função da temperatura para cada membrana (fluxo de argônio de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).	61
Figura 34: Valores de fluxo de permeação de oxigênio em função do fluxo de gás de arraste, a 900°C.	63
Figura 35: Valores de fluxo de permeação de oxigênio em função do fluxo de gás de arraste, para a membrana de espessura igual a 1,02 mm, em diferentes temperaturas.	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição e propriedades típicas de membranas <i>MIEC</i> planares e tubulares para separação de oxigênio.	19
Tabela 2: Especificações técnicas dos reagentes utilizados no processo sol-gel.	37
Tabela 3: Especificações técnicas dos equipamentos utilizados na produção do pó e nas caracterizações.	39
Tabela 4: Especificações técnicas dos reagentes.	43
Tabela 5: Massas e espessuras das membranas antes e depois da sinterização.	47
Tabela 6: Cálculo da não-estequiometria de oxigênio ($3 - \delta$) a temperatura ambiente.	56
Tabela 7: Valores de $3 - \delta$ para os três primeiros valores de temperatura durante a ATG.	58

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3-δ	Não-estequiometria de oxigênio
δ	Número de vacâncias de oxigênio
σ_{amb}	Condutividade ambipolar
A	Área da membrana circular
ATG	Análise termogravimétrica
BSCF	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
BSCFY	$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2-x}Y_xO_{3-\delta}$
CERMAT	Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vítreos
D*	Coefficiente de difusão do íon oxigênio
DRX	Difração de raios-X
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
EDTA	<i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i>
F	Taxa de fluxo no lado permeado
FIMLab	Films and Inorganic Membrane Laboratory
	Elétron-buraco
J_{O2}	Fluxo de oxigênio
K_s	Coefficiente de troca de superfície
L	Espessura da membrana
L_C	Espessura característica ou crítica
LCP	Laboratório de Controle de Processos
LSCF	$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIEC	<i>Mixed ionic-electronic conducting</i>
	Oxigênio na rede
p_{O2}	Pressão parcial de oxigênio no lado de alta pressão
P_{O2}	Pressão parcial de oxigênio no lado de baixa pressão
R	Constante dos gases
R_A	Raio do cátion A
R_B	Raio do cátion B
R_O	Raio do ânion oxigênio
T	Fator de tolerância de Goldschmidt
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UQ	<i>University of Queensland</i>
	Vacância de oxigênio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1 OBJETIVOS	2
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	2
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	2
2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 CONCEITOS DE MIEC E PEROVSKITA	7
3.2 DEFEITOS NA REDE CRISTALINA	9
3.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE	11
3.4 FATORES QUE ALTERAM O FLUXO DE PERMEAÇÃO	12
3.4.1 <i>Gradiente de pressão parcial de oxigênio</i>	12
3.4.2 <i>Espessura</i>	14
3.4.2.1 <i>Geometria da membrana</i>	16
3.4.3 <i>Temperatura</i>	18
3.4.4 <i>Composição do material</i>	18
3.5 CÁLCULO DO FLUXO DE OXIGÊNIO	20
3.6 AUMENTO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS	21
3.6.1 <i>Deposição sobre substratos porosos</i>	22
3.6.2 <i>Deposição de camadas catalíticas</i>	23
3.6.3 <i>Dopagens</i>	26
3.7 TÉCNICAS DE SÍNTESE	28
3.7.1 <i>Síntese por mistura de pós no estado sólido</i>	29
3.7.2 <i>Coprecipitação</i>	29
3.7.3 <i>Sol-gel</i>	30
3.7.4 <i>Síntese hidrotérmica</i>	31
3.7.5 <i>Atomização e liofilização</i>	31
3.8 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO	32
4. METODOLOGIA	37
4.1 MATERIAIS	37
4.2 PROCESSOS	38
4.2.1 <i>Preparação do gel, calcinação e moagem</i>	39
4.2.2 <i>Prensagem e sinterização</i>	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO	41
4.3.1 <i>Difração de raios-x</i>	41

4.3.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	41
4.3.3	<i>Distribuição de tamanho de partícula</i>	41
4.3.4	<i>Análise termogravimétrica</i>	42
4.3.5	<i>Análise iodométrica</i>	42
4.3.6	<i>Permeação de oxigênio</i>	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	SINTERIZAÇÃO	47
5.2	ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA	48
5.3	IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS	49
5.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	51
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E IODOMÉTRICA	55
5.6	PERMEAÇÃO DE OXIGÊNIO	60
6	CONCLUSÕES	66
7	REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A separação de oxigênio do ar para uso industrial é um grande negócio, produzindo aproximadamente 100 milhões de toneladas de O_2 a cada ano [1]. Esse mercado deverá expandir em curto prazo, pois virtualmente todas as tecnologias de energia limpa em grande escala precisam de O_2 . Isso se reflete em várias políticas nacionais e internacionais para manter o suprimento de energia e reduzir os gases de efeito estufa. Preocupações mundiais sobre mudanças climáticas antropológicas levaram a um esforço concertado no sentido de pesquisa de novas tecnologias em desenvolvimento para permitir a captura e sequestro de gases de efeito estufa. Em particular, uma série de opções *clean-coal* estão sendo pesquisadas, incluindo oxidação de carvão e gaseificação do carvão, muitos dos quais exigem uma alimentação de oxigênio puro [2].

Atualmente, a separação de O_2 em grande escala é feita por um processo criogênico. Além de sua complexidade, o processo criogênico é caro e necessita de grande quantidade de energia, pois opera a temperaturas muito baixas e pressões elevadas. Acoplar uma unidade criogênica de separação de ar a uma planta termoeletrica ainda reduz as eficiências de geração de energia atuais em cerca de 30 a 40% [3].

Uma tecnologia com potencial aplicação para separar o O_2 do ar no suprimento de energia limpa é a de membranas cerâmicas densas. Essas membranas, conhecidas como *MIEC* (*mixed ionic-electronic conducting*, de condução mista iônica e eletrônica), têm atraído uma grande atenção nas últimas três décadas [4]. Por exemplo, no caso de geração de energia a partir do carvão, as membranas cerâmicas densas podem reduzir os custos de energia de O_2 em 35% [5-7] quando se comparam a processos convencionais de produção de oxigênio. Apesar dos avanços, as membranas *MIEC* ainda não tiveram uma utilização comercial ampla. Além da baixa estabilidade química [8], a falta

de um design confiável e de métodos de selagem a alta temperatura dificultam o uso comercial.

Membranas de separação de O_2 podem ser aplicadas em vários processos industriais que requerem uma alimentação de O_2 . Cada aplicação impõe um conjunto único de requisitos na membrana óxida escolhida. Este trabalho de dissertação pretende a partir das pesquisas mais recentes com membranas a base de perovskitas com alta permeação de oxigênio, descrever os métodos de fabricação, como por exemplo, a síntese por mistura de pós no estado sólido, a coprecipitação, o sol-gel, a síntese hidrotérmica, a atomização e a liofilização, avaliar sua adequação e analisar o desempenho das membranas produzidas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho de dissertação é a fabricação pelo método Pechini modificado, e caracterização de membranas cerâmicas densas do sistema BSCF, com estrutura perovskita e que possuem condutividade mista iônico-eletrônica. Essas membranas devem possuir a capacidade de separar seletivamente o oxigênio do ar ou de outras misturas gasosas contendo oxigênio.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos estão listados a seguir:

- Processar pelo método Pechini modificado e caracterizar a mistura de pós para a fabricação de membranas planas;

- Caracterizar o produto final através de análises térmicas, DTP, DRX e MEV, relacionando suas propriedades ao processamento e à estrutura;
- Analisar o fluxo de oxigênio durante a permeação de ar pelas membranas, buscando entender o comportamento das taxas de permeação de oxigênio frente a diversos fatores, como gradiente de pressão parcial, temperatura, espessura e composição do material cerâmico.

2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O Capítulo 3 apresenta os conceitos básicos das membranas cerâmicas de condução mista iônico-eletrônica, bem como uma análise dos métodos de preparação existentes e das alternativas para se alcançar resultados de permeação e resistência mecânica cada vez melhores. O Capítulo 4 apresenta a metodologia envolvida na produção das membranas cerâmicas no laboratório CERMAT – UFSC e durante o estágio realizado no laboratório FIMLab da Universidade de Queensland, na Austrália. O Capítulo 5 apresenta os resultados dos testes realizados com as membranas produzidas no FIMLab, bem como a discussão frente aos resultados encontrados em trabalhos anteriores. O Capítulo 6 apresenta as conclusões.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA¹

3.1 CONCEITOS DE MIEC E PEROVSKITA

A produção de oxigênio puro a uma temperatura elevada através de membranas cerâmicas constitui um desafio atual e permitiria a introdução de processos de geração de energia mais eficientes e ambientalmente amigáveis [9]. Dentre as diferentes composições químicas já utilizadas para a síntese destas membranas cerâmicas, uma classe de materiais que vem sendo muito estudada é a das perovskitas, que além de ser uma determinada família estrutural, também é o nome de um mineral de fórmula CaTiO_3 [4]. As membranas cerâmicas com estrutura perovskita são conhecidas como *MIEC* (*mixed ionic–electronic conducting*, de condução mista iônica e eletrônica) e têm atraído grande atenção nas últimas três décadas [4] por serem materiais que exibem propriedades de condução tanto iônica quanto eletrônica.

O fato de apresentarem condutividade mista com considerável estabilidade química em uma ampla faixa de temperatura faz das perovskitas um alvo de grande interesse em processos industriais que necessitam de alimentação de oxigênio. Isso porque essa combinação é a base física para a alta permeabilidade do oxigênio através destas membranas, sendo que a altas temperaturas (acima de 600°C) e na presença de um gradiente de pressão parcial de oxigênio através da membrana, oxigênio com seletividade de 100% pode permear sem a aplicação de qualquer campo elétrico externo [10].

As perovskitas ideais possuem uma estequiometria ABO_3 , podendo ser representadas pela fórmula composicional de $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ ou ainda $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ou $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. O cátion A é de tamanho grande em relação ao cátion B, possui número de coordenação 12 e corresponde a um íon de terras raras, alcalino

¹ Submetido para publicação na Química Nova.

ou alcalino-terroso, como por exemplo, lantânio, sódio, cálcio, estrôncio ou bário. O cátion B é menor em relação ao cátion A, possui número de coordenação 6 e corresponde a um metal de transição, como ferro, níquel, cobalto ou cobre [11].

A estrutura cristalina da perovskita é do tipo cúbica de face centrada (CFC), com átomos de oxigênio ocupando os centros das faces. A célula unitária consiste em unidades de octaedros (BO_6) compartilhando os vértices e íons A localizados em interstícios de coordenação 12, como mostram as Figuras 1-(a) e 1-(b) [12].

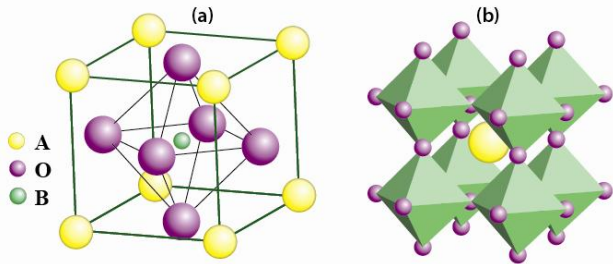


Figura 1: Estrutura geral de uma perovskita. [12]

Relacionando-se o tamanho dos íons, é possível calcular a estabilidade ou as distorções de diferentes estruturas cristalinas. Para isso, há um indicador, conhecido como fator de tolerância de Goldschmidt (t) que pode ser descrito pela Equação 1 [4].

$$t = \frac{R_A + R_O}{R_B + 2R_O} \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

- R_A : raio do cátion A,
- R_B : raio do cátion B,
- R_O : raio do ânion oxigênio.

Idealmente, t deve ser igual a 1 para que a estrutura cúbica seja formada. Na prática, para que a estrutura perovskítica seja mantida, o fator de tolerância deve estar dentro do limite de $0,75 < t < 1,0$, particularmente para valores de $t = 0,8$ e $0,9$. Se o

valor de t for entre $0,75 < t < 0,90$, há uma distorção da estrutura, levando a uma configuração ortorrômbica. A configuração romboédrica pode ocorrer quando $0,9 < t < 1,0$. Em perovskitas, a diferença de raio iônico dos dopantes pode causar a distorção da estrutura cúbica ideal [12].

3.2 DEFEITOS NA REDE CRISTALINA

A estequiometria das perovskitas pode ser representada pela fórmula molecular ABO_3 , mas essa estrutura ideal não é capaz de conduzir os íons de oxigênio formados quando o ar se encontra a altas temperaturas. A difusão dos íons pela membrana ocorre por imperfeições ou defeitos presentes na rede cristalina perovskita, o que acarreta a não-estoequiometria de oxigênio, e consequentemente, formam-se as vacâncias por onde os íons podem ser transportados. Quanto maior o número de vacâncias, maior é o fluxo de permeação de oxigênio [13].

Uma das formas de se criar imperfeições ou defeitos é a partir de substituições (também chamadas de dopagens) de átomos na composição ideal ABO_3 . A adição de cátions de menor valência no sítio A leva a uma mudança no estado de valência dos íons B e, principalmente à criação de vacâncias de oxigênio na rede cristalina a fim de manter a neutralidade eletrônica. Esse defeito criado é chamado de defeito pontual, pois envolve apenas um único sítio da rede cristalina e seu vizinho imediato, formando neste caso, uma vacância, ou seja, um sítio vazio de átomos ou íons. Defeitos desse tipo são classificados como defeito de Frenkel, quando ocorre um mesmo número de vacâncias de cátions e de ânions; ou ainda como defeito de Schottky, quando a vacância é formada após átomos ou íons deixarem o sítio normal para se tornarem intersticiais, como mostra a Figura 2 [4].

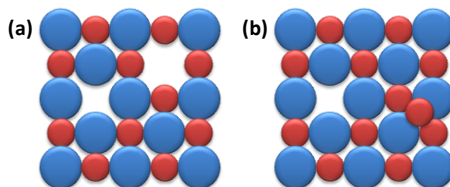


Figura 2: Defeitos pontuais: (a) defeito de Frenkel e (b) defeito de Schottky.

A dopagem com outros cátions leva a uma composição do tipo $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-\delta}$, onde A' e B' são os cátions adicionados à composição original, e δ é dito como a quantidade de vacâncias ou defeitos. Um exemplo dessa substituição parcial acontece quando o sítio A da composição $BaCoO_3$ é dopado com uma certa quantidade de estrôncio, e o sítio B é dopado com uma certa quantidade de ferro, levando à composição do tipo $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. A estrutura cristalina desta composição dopada pode ser observada na Figura 3. Vários estudos têm sido direcionados a materiais de estruturas perovskíticas devido à sua alta tolerância à não-estequiometria, o que os permite alcançar uma alta condução iônica de oxigênio [14].

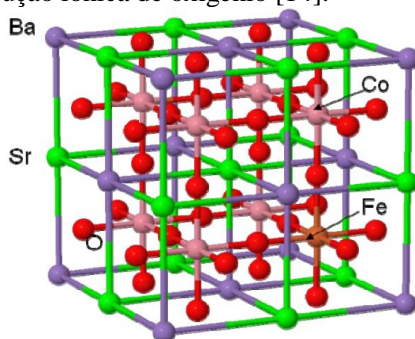


Figura 3: Estrutura cristalina do $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, representada pela supercélula de 40 átomos. As bolas vermelhas representam o oxigênio. [15]

Um grande número de vacâncias de oxigênio pode ser formado em cristais de perovskita pela dopagem de cátions com valências diferentes. A elevadas temperaturas, vacâncias de oxigênio são formadas em óxidos devido à introdução de cátions multivalentes com propriedades redox. Na presença de oxigênio gasoso, vacâncias de oxigênio reagem com os oxigênios atômicos, resultando na formação de um par de elétrons-buracos para satisfazer o critério de neutralidade de cargas [12]. Isso pode ser dado pela Equação 2, que descreve a carga elétrica e a posição da rede cristalina para um defeito pontual em cristais.

Eq. 2

onde:

- : vacância de oxigênio,
- : oxigênio na rede,
- : elétron-buraco.

3.3 MECANISMOS DE TRANSPORTE

As membranas *MIEC* são condutoras mistas iônico-eletrônica, e, portanto, o transporte de oxigênio através da membrana cerâmica ocorre simultaneamente entre os íons oxigênio formados a altas temperaturas passando do lado de alimentação para o lado permeado, e os elétrons sendo transportados no caminho contrário para manter a neutralidade eletrônica da membrana. Esse transporte pode ser ilustrado como na Figura 4. Além disso, uma característica muito importante sobre as membranas *MIEC* é que elas precisam ser densas e impermeáveis a outros gases para evitar a permeação destes pelos poros. Isso garante que apenas o oxigênio seja transportado pela membrana através dos defeitos criados na rede cristalina.

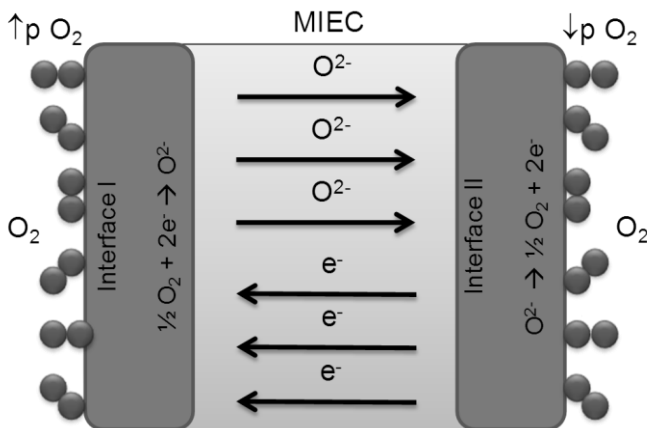


Figura 4: Transporte de oxigênio através de uma membrana *MIEC*.

3.4 FATORES QUE ALTERAM O FLUXO DE PERMEAÇÃO

3.4.1 Gradiente de pressão parcial de oxigênio

O sistema de permeação de oxigênio através de uma membrana cerâmica é formado, basicamente, por uma fonte de ar atmosférico no lado de alimentação que garante uma alta pressão parcial de oxigênio neste lado da membrana. Do outro lado dela, uma corrente de gás de arraste (um gás nobre, geralmente, o argônio) deve fluir para gerar uma região de baixa pressão parcial de oxigênio. Devido a um gradiente de pressão parcial de oxigênio, existe uma força motriz que faz com que o oxigênio seja transportado pelas vacâncias criadas na rede cristalina, de uma região com uma maior pressão parcial de oxigênio (lado alimentado) para uma região com uma menor pressão parcial (lado permeado), como mostra a Figura 4. Quanto maior for esse gradiente, maior será a diferença de pressão entre os lados

alimentado e permeado, e, portanto, maior será o fluxo de permeação de oxigênio. Esse transporte pode ser explicado basicamente através de cinco etapas [16-19]:

- a) Transferência de massa de O_2 gasoso da corrente de gás para a superfície da membrana (lado de alta pressão parcial de oxigênio).
- b) Adsorção de moléculas de O_2 , seguida de dissociação em íons e incorporação no corpo da membrana. A reação de troca na superfície da interface I é descrita por: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$.
- c) Transporte de íons oxigênio através da membrana (difusão no volume).
- d) Associação de íons oxigênio, seguida de dessorção de moléculas de oxigênio. A reação de troca na superfície da interface II é descrita por: $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$.
- e) Transferência de massa de O_2 da superfície da membrana para a corrente de gás (lado de baixa pressão parcial de oxigênio).

O gradiente de pressão parcial e, conseqüentemente, o fluxo de oxigênio permeado dependem de um fator muito importante: o fluxo do gás de arraste. Li et al. [20] estudaram o desempenho do fluxo de permeação de oxigênio em uma membrana ultrafina de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$, investigando os efeitos da taxa de fluxo de gás de arraste (hélio) sobre os fluxos de permeação de oxigênio. Eles observaram que o fluxo de permeação de oxigênio aumenta com as taxas de fluxo de gás de arraste, pois a diferença de pressão parcial de oxigênio através da membrana aumenta com a taxa de fluxo do gás. O gradiente de pressão parcial de oxigênio age como força motriz para o transporte de oxigênio através da membrana e, portanto, há um acentuado aumento no fluxo de permeação de oxigênio.

3.4.2 Espessura

Analizando as cinco etapas básicas que envolvem o transporte de oxigênio através de uma membrana cerâmica, observa-se que a permeação de oxigênio pode ser limitada por dois fatores: resistência às reações cinéticas de troca na superfície (aquela que ocorre nas interfaces da membrana, ou seja, as etapas 2 e 4) e condições de difusão no volume (aquela que ocorre no interior da membrana, ou seja, etapa 3), ou ainda ambos [21-23]. Isso porque a difusão no volume será a etapa de controle quando a membrana for relativamente espessa, mas a reação de troca na superfície será o fator principal quando a membrana for muito fina. Portanto, além do gradiente de pressão parcial de oxigênio, outro fator que altera o fluxo de permeação é a espessura da membrana.

Assim, para uma dada membrana, reduzindo-se sua espessura, a resistência à condução de íons oxigênio será menor e causará um efeito positivo na taxa de permeação de oxigênio. Para membranas ainda mais finas, a troca cinética de superfície será o agente limitante do processo de permeação de oxigênio. A resistência à condução iônica de oxigênio será menor até certo limite, conhecido como espessura característica/crítica (L_c) da membrana. Ela é definida como a espessura onde a permeação de oxigênio é igualmente determinada pela cinética de troca na superfície e pela difusão no volume, e seu valor depende do material e das condições de operação. A L_c pode ser definida através da Equação 3 [4].

Eq. 3

onde:

- D^* : coeficiente de difusão do íon oxigênio;
 K_s : coeficiente de troca de superfície.

Um valor baixo de K_s/D^* implica em um papel dominante da reação de troca de superfície. Sendo assim, quando $L > L_c$, a taxa de permeação de oxigênio é controlada por difusão

no volume, e quando $L < L_c$, a taxa de permeação é determinada pela reação de troca de superfície [12]. Presume-se que os valores de L_c são dependentes da pressão parcial de oxigênio e da temperatura e, portanto, não é considerado como uma propriedade intrínseca do material [4]. A maioria das perovskitas possui L_c na faixa de 20 a 3000 μm , dependendo da composição e das condições de operação, como temperatura e pressão parcial de oxigênio [24]. Para a composição BSCF, o valor de L_c a 900°C é cerca de 1 mm [25]. A redução da espessura para valores abaixo de L_c não fará com que o fluxo de oxigênio aumente, pois a partir deste ponto ele se mantém constante, sendo controlado não mais por difusão no volume, e sim, por reações cinéticas de superfície de troca, como mostra a Figura 5.

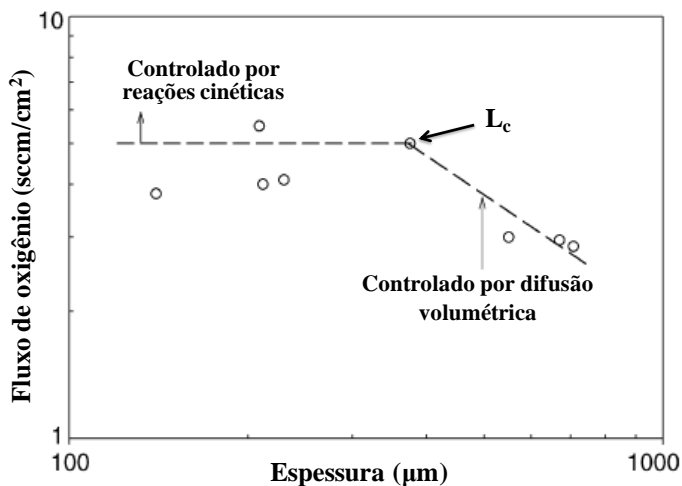


Figura 5: Variação do regime controlado por difusão no volume para o controlado por reação de troca na superfície, conforme se diminui a espessura da membrana [4].

Da Costa et al. [26] também comprovaram que o fluxo de permeação de oxigênio aumenta com a redução da espessura da membrana, especialmente quando a temperatura era superior a

800°C, como mostra a Figura 6. Eles usaram o critério de que o aumento do fluxo de permeação de oxigênio não foi inversamente proporcional à redução da espessura da membrana. Ao se reduzir pela metade a espessura do disco de membrana (de 1,10 a 0,55 mm) observam que o aumento do fluxo de permeação de oxigênio foi de apenas 20%, ao invés de 100%. A partir dos resultados obtidos, Da Costa et al. [26] sugeriram que tanto a difusão no volume quanto a reação de troca cinética na superfície foram os passos limitantes para o transporte de oxigênio através das membranas. Uma observação semelhante foi relatada por Watanabe et al. [27].

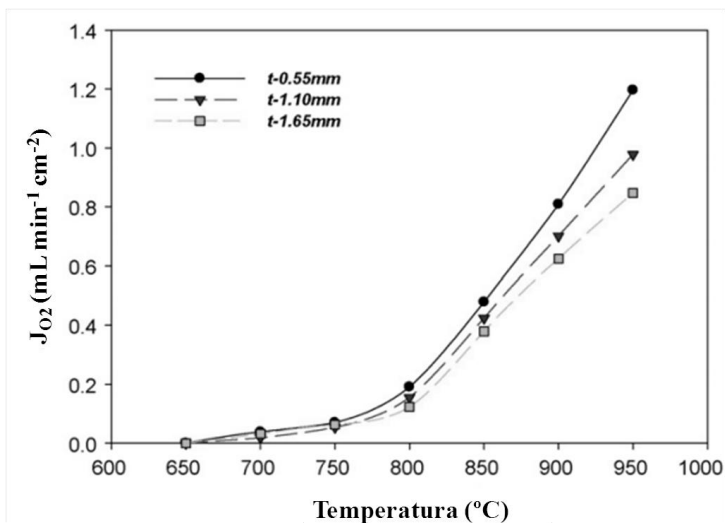


Figura 6: Fluxo de permeação de oxigênio em função da temperatura, para membranas de diferentes espessuras [26].

3.4.2.1 Geometria da membrana

As membranas cerâmicas *MIEC* podem ser planares (discos ou pastilhas) ou tubulares, como mostra a Figura 7. Essas últimas, quando apresentam diâmetros da ordem de 1 mm são

conhecidas como fibras ocas (*hollow fibers*). As fibras ocas possuem uma espessura de parede reduzida ($\sim 200\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$) e muito inferior à espessura crítica L_c de muitas perovskitas, como a BSCF. Sendo assim, modificações na cinética de superfície são as únicas opções disponíveis para promover melhoras nos fluxos de oxigênio [25].

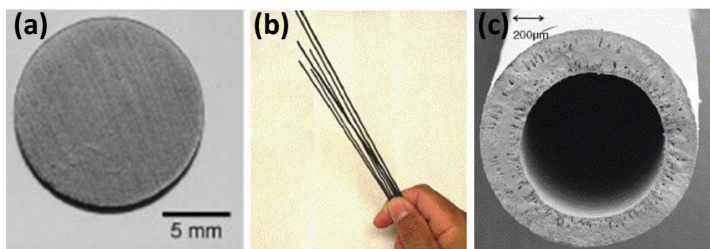


Figura 7: (a) Disco de membrana planar [28], fotografia (b) e micrografia (c) das fibras ocas [29].

Grandes melhorias foram realizadas reduzindo-se a espessura da membrana de discos (1 mm) para fibras ocas (0,25 mm). A maior vantagem deve-se ao fato de que o fluxo de oxigênio é inversamente proporcional à espessura da membrana. Assim, reduzindo-se a espessura há uma redução na resistência contra a difusão no volume do oxigênio iônico [30]. Exemplos de experimentos bem sucedidos resultaram em fluxos de oxigênio de $5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ [31, 32], e até mesmo de $9,5\text{ ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ após a troca de um ligante durante a síntese das fibras ocas, resultando em um aumento de fator igual a 3 no fluxo de oxigênio [33]. Nesse último trabalho, Leo et al. concluíram que as fibras ocas reduziram significativamente a temperatura de operação em 250°C para um mesmo fluxo quando comparado ao preparo convencional de fibras ocas com ligantes sulfurados.

3.4.3 Temperatura

Além de considerar que o fluxo de permeação pode ser limitado pelo gradiente de pressão parcial de oxigênio e pela espessura da membrana, a temperatura é outro fator importante. A ocorrência da ionização das moléculas de oxigênio só é possível quando se trabalha a altas temperaturas para que a energia necessária para tal processo seja alcançada. Sendo assim, existe uma faixa de temperatura onde ocorre a ionização e consequente permeação de oxigênio.

A dependência do fluxo de permeação de oxigênio com a espessura de diferentes membranas planares foi observada por Da Costa et al. [26]. Como pode ser visto na Figura 6, o fluxo de permeação de oxigênio foi insignificante para temperaturas inferiores a 600°C. No entanto, acima de 650°C, um valor considerável de fluxo de permeação de oxigênio foi obtido e um aumento acentuado foi alcançado acima de 800°C. Observa-se ainda um aumento de seis vezes (de 0,2 para 1,2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) para membranas com espessura igual a 0,55 mm quando a temperatura aumentou de 800 para 950°C. Isso se deve à melhoria da difusão do oxigênio iônico e/ou da taxa de reação na superfície.

É importante notar que a reação de troca na superfície e a difusão no volume são dois fatores que contribuem para a resistência ao transporte no que diz respeito à temperatura de funcionamento. A reação de troca na superfície é o passo limitante a baixas temperaturas; inversamente, a difusão no volume torna-se o passo limitante com o aumento da temperatura.

3.4.4 Composição do material

Outro fator importante que altera o fluxo de permeação de oxigênio é a composição do material em si. Apesar das perovskitas apresentarem um alto nível de permeação de oxigênio e resistência a altas temperaturas, o material sofre de uma pobre

estabilidade química e estrutural sob atmosfera redutora, bem como quando exposto a altos níveis de CO_2 [34, 35]. Além disso, algumas composições de estrutura perovskita apresentam baixa resistência mecânica. Dentre vários materiais perovskíticos dopados já estudados anteriormente, duas composições vêm apresentando os melhores resultados de fluxo de permeação de oxigênio e de estabilidade química: $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).

A Tabela 1 lista desenvolvimentos recentes de membranas *MIEC*, planares e tubulares, para os sistemas LSCF e BSCF. Observa-se que essas composições são amplamente estudadas e são através destes estudos que é possível avaliar quais as melhores condições de operação (temperatura, espessura, formato, etc) para buscar melhores resultados de fluxo de oxigênio.

Tabela 1: Composição e propriedades típicas de membranas *MIEC* planares e tubulares para separação de oxigênio.

Composto	Temperatura de operação (°C)	Espessura (μm)	Formato	Fluxo de O_2 ($\text{ml min}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	Referência
LSCF	850	1500	Tubular	0,13	[36]
LSCF	900	800	Planar	3,2	[37]
LSCF	950	1000	Planar	2,4	[38, 39]
LSCF	950	1000	Planar	0,71	[40, 41]
LSCF	1050	170	Planar	5,77	[42]
BSCF	850	1500	Planar	2,96	[43]
BSCF	875	3400	Tubular	1,5	[44]
BSCF	900	1000	Planar	1,9	[34]
BSCF	900	1100	Planar	3,06	[45]
BSCF	925	500	Tubular	9,5	[46]
BSCF	950	1780	Tubular	4,2	[31]

3.5 CÁLCULO DO FLUXO DE OXIGÊNIO

O fluxo de permeação de oxigênio com base na difusão em volume pode ser descrito pela Equação de Wagner [47]. Ela demonstra o comportamento inversamente proporcional do fluxo de oxigênio frente à espessura, e entre outros fatores que dependem das condições de operação.

Eq. 4

onde:

- J_{O_2} : fluxo de permeação de oxigênio em $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$;
- R : constante dos gases;
- F : constante de Faraday;
- L : espessura da membrana;
- σ_{amb} : condutividade ambipolar;
- p_{O_2} : pressão parcial de oxigênio no lado de alta pressão;
- p_{O_2} : pressão parcial de oxigênio no lado de baixa pressão.

No caso em que o fator limitante são as reações de troca nas zonas interfaciais devido à redução da espessura abaixo de L_c , um intenso estudo foi desenvolvido por Lin et al. [48] utilizando uma nova abordagem que difere da teoria Wagner convencional aplicável apenas para casos limitados, acoplando as reações de superfície com a difusão em volumétrica. Com essa abordagem, equações fundamentais baseadas em vários mecanismos de permeação podem ser derivadas para a permeação de oxigênio através de membranas finas de condução mista, o que é improvável com abordagem convencional. Em geral, os resultados finais são equações complexas correlacionando o fluxo de permeação de oxigênio com a força motriz, a espessura da membrana e constantes de velocidade das reações com significado físico em cada passo.

Tan et al. [49] desenvolveram um modelo matemático para a permeação de íons através de membranas cerâmicas finas de condução mista. Esse modelo correlaciona as propriedades de transporte dos defeitos móveis com alguns parâmetros

importantes, tais como coeficiente de difusão, espessura da membrana, temperatura e as pressões parciais do gás. Um grande desafio ainda é encontrar um modelo matemático que explique explicitamente tanto os fatores limitantes da difusão em volume quanto das zonas interfaciais, o que seria um grande passo na pesquisa principalmente no caso de membranas *MIEC* densas e finas depositadas sobre suportes porosos e/ou com superfícies modificadas.

3.6 AUMENTO DO DESEMPENHO DAS MEMBRANAS

Quando uma membrana apresenta uma espessura suficientemente reduzida, a cinética de troca de superfície passa a ser o fator limitante no transporte de oxigênio, mais do que a difusão no volume. Isso gera uma limitação, pois membranas muito finas, além de possuírem baixa resistência mecânica, fazem com que a L_c e consequentemente, a permeação de oxigênio, sejam dependentes da temperatura [25]. Para superar isso, algumas estratégias têm sido adotadas para melhorar o fluxo de membranas perovskita, como por exemplo:

- a) Aumentar a área superficial da membrana utilizando ácidos corrosivos [50] ou alterando a forma da membrana (fibras ocas ao invés de discos) [25];
- b) Depositar membranas ultra-finas sobre substratos porosos [51, 52];
- c) Depositar camadas catalíticas na superfície da membrana [30, 33];
- d) Modificar a composição da perovskita através de dopagens [2, 25, 53, 54].

3.6.1 Deposição sobre substratos porosos

Para aumento da resistência mecânica do corpo das membranas cerâmicas mais finas em condições de operação como altas temperaturas e altos gradientes de pressão parcial de O_2 , uma solução proposta por Bouwmeester et al. [55] é a deposição da membrana por diferentes técnicas sobre substratos porosos especialmente preparados, como mostra a Figura 8.

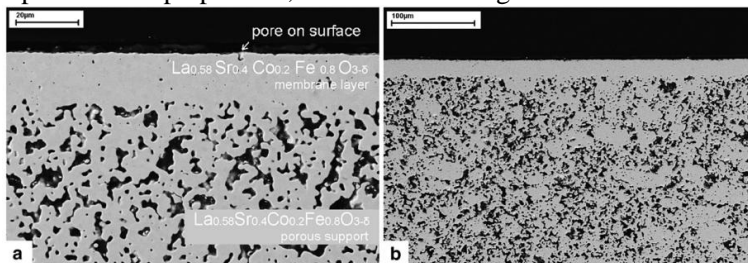


Figura 8: Micrografia da seção transversal de uma membrana LSCF suportada em um substrato poroso [9].

O substrato poroso influencia fortemente as propriedades da camada fina da membrana *MIEC*, independente de qual tecnologia de deposição for utilizada. Os substratos porosos devem atender aos seguintes requisitos [56]:

- Estabilidade química suficiente à temperatura de produção (superior à temperatura de aplicação) na atmosfera de produção;
- Coeficiente de expansão térmica similar aos materiais da camada da membrana;
- Estabilidade química suficiente à temperatura de aplicação da membrana (800-900°C) e na atmosfera de aplicação;
- Permeabilidade suficiente que não domine a taxa de permeação;
- Resistência mecânica suficiente à temperatura de aplicação da membrana.

Vários estudos têm sido conduzidos sobre deposição de filmes de *MIEC* de estrutura perovskita sobre substratos porosos, utilizando diferentes técnicas, como por exemplo, prensagem a seco (*dry pressing*) [52, 57-65], revestimento por imersão (*dip coating*) [66-69], serigrafia (*screen printing*) [9, 56], pulverização por pirólise (*spray pyrolysis*) [70], colagem de barbotina (*slip casting*) [71], colagem de fitas (*tape casting*) [72-76] além de outros métodos [77-83].

3.6.2 Deposição de camadas catalíticas

Um dos grandes objetivos a serem alcançados com os estudos sobre as *MIEC* é tentar reduzir a temperatura de operação, mantendo-se ainda fluxos razoavelmente elevados de oxigênio. Isso pode ser conseguido através da deposição de catalisadores na superfície da membrana cerâmica, como mostra a Figura 9. Melhorias de fluxo de oxigênio foram relatados para fibras ocas de BSCF, com superfícies modificadas por catalisadores de platina (Pt) [29] e de prata (Ag) [84], bem como para as fibras ocas de LSCF modificadas por partículas de Pt [85] e Ag [86].

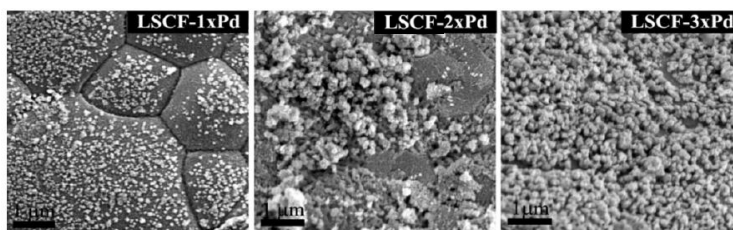


Figura 9: Micrografias da superfície de membranas LSCF modificadas com Pd [30].

A Figura 10 ilustra o que acontece quando uma membrana cerâmica, de LSCF no caso, recebe sucessivas camadas catalíticas de paládio (Pd_x1, Pd_x2 e Pd_x3). As partículas

catalisadoras de paládio atuam como promotoras de absorção de oxigênio e ajudam a facilitar o transporte de oxigênio para a superfície da membrana. Conforme as partículas de paládio aumentam de tamanho, elas reduzem a área de superfície de LSCF acessível à difusão iônica através de espalhamento ou acesso direto de moléculas de oxigênio a partir da fase gasosa para a superfície da membrana [30].

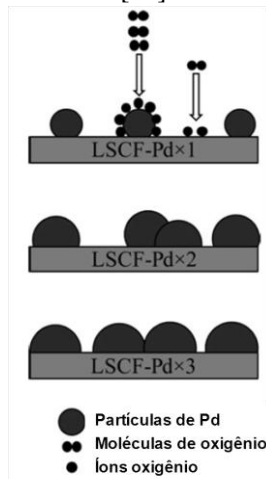


Figura 10: Efeito da deposição de paládio em membranas LSCF [30].

Observa-se uma melhora relativa do fluxo de oxigênio dependendo do número de camadas de paládio. O fluxo aumenta significativamente para uma membrana revestida com apenas uma camada de paládio, pois a taxa de permeação de oxigênio é determinada pela velocidade de fornecimento de íons de oxigênio para a superfície da membrana, em conjunto com as taxas de difusão e de recombinação de íons de oxigênio no lado do permeado. O aumento do número de revestimentos é acompanhado pela aglomeração das partículas de paládio, que leva a uma diminuição da área de espalhamento disponível, já que ela passa a ser ocupada pelos catalisadores [30]. Assim, através da Figura 11 observa-se que o maior valor de fluxo de oxigênio corresponde à membrana LSCF com apenas uma

camada de revestimento. Conforme se aumenta o número de camadas, os valores de fluxo diminuem. Porém, ainda continuam acima do fluxo de oxigênio observado para uma membrana LSCF sem qualquer revestimento.

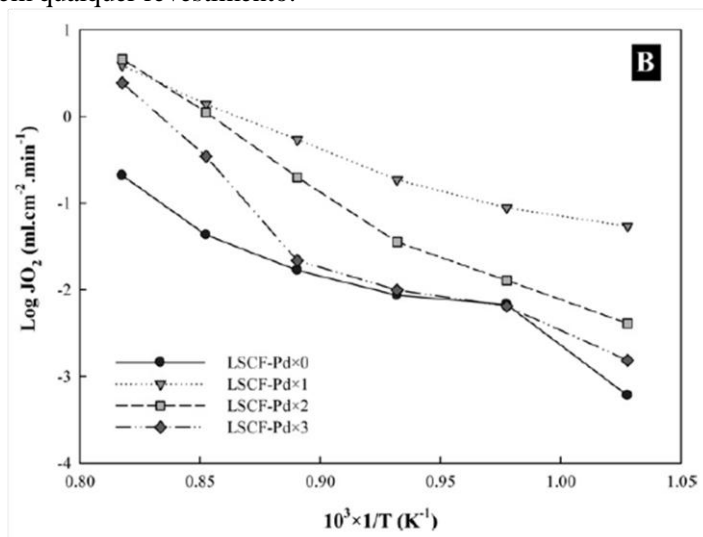


Figura 11: Diagrama de Arrhenius para os fluxos de oxigênio de membranas LSCF com e sem deposição de paládio [30].

Recentemente, Leo et al. [33] também demonstraram que uma membrana BSCF revestida com nanopartículas de paládio (Pd) permitiu um aumento significativo nos fluxos de oxigênio para um fator de 10 abaixo de 700°C, reduzindo assim os requisitos de temperatura de funcionamento em 250°C. Sendo assim, a principal vantagem do uso de camadas catalíticas é o efeito de espalhamento do catalisador que permite uma absorção mais elevada de oxigênio e uma difusão mais rápida das espécies atômicas de oxigênio para a superfície da membrana, superando assim a limitação cinética de superfície de troca, levando a fluxos mais elevados de oxigênio. Além disso, o paládio tem uma estabilidade térmica superior a da prata, pois seu ponto de fusão de 1555°C é mais elevado que os 962°C da prata.

3.6.3 Dopagens

A substituição parcial ou dopagem é outra grande alternativa para melhoria do fluxo de permeação de oxigênio e vem sendo alvo de uma grande quantidade de pesquisas. Isso porque a difusão no volume de íons oxigênio geralmente é o fator limitante em membranas espessas (espessura maior que 1 mm). Para melhorar isso, a composição pode ser modificada substituindo-se parcialmente alguns elementos nos sítios A ou B da estrutura perovskítica original. Isso distorce a estrutura cristalina, aumentando a concentração de vacâncias de oxigênio. Assim, há um aumento da mobilidade entre as vacâncias e uma diminuição das energias de migração para produzir um aumento na permeação de oxigênio [25].

Alguns trabalhos têm investigado a introdução de pequenas quantidades de cátions (5 mol%) no sítio B, com o objetivo de melhorar a permeabilidade ao oxigênio do material. Exemplos deste incluem a substituição parcial de cério em $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ [87] e de zircônio em $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [88]. Ambos resultaram na estabilização da estrutura cúbica e desempenhos mais elevados em quantidades baixas de substituição (5 e 3 %mol, respectivamente). Além disso, resultados positivos semelhantes foram relatados para a substituição parcial tanto no sítio A quanto em B, incluindo a substituição moderada (5 %mol) de bismuto por cobalto em $\text{BaBi}_{0,05}\text{Sc}_{0,1}\text{Co}_{0,85}\text{O}_{3-\delta}$ [89] e 5 %mol de ítrio em $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ [90]. Um outro efeito positivo da dopagem dos sítios A e/ou B foi a melhora nos fluxos de oxigênio a temperaturas elevadas (800-900°C) [2].

Em estudos mais recentes envolvendo a substituição parcial de cátions, muitos trabalhos anteriores foram revisados para poder selecionar as composições que apresentavam melhores e maiores fluxos de permeação de oxigênio, e então tentar melhorar seus resultados. Assim, BSCF [2, 53] foi uma das composições selecionadas. Haworth et al.[2] investigaram os efeitos da substituição de ferro por ítrio em membranas planares

de composição BSCF para formar a série $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFY, $x = 0-0,15$), como se pode observar na Figura 12.

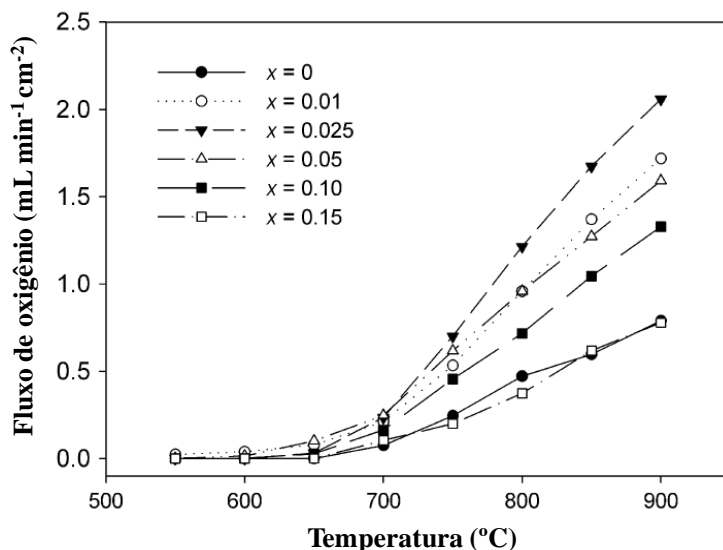


Figura 12: Fluxo de permeação de oxigênio em função da temperatura, para diversas dopagens com ítrio [2].

Entre $x = 0,01$ e $x = 0,025$, quantidades crescentes de substituições parciais de ítrio resultaram em um aumento na permeabilidade de oxigênio como resultado da expansão da rede cristalina gerada pela introdução do ítrio. Foi alcançado um máximo de fluxo de oxigênio de $2,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 900°C . Porém, substituições acima de $x = 0,025$ mostraram uma diminuição na permeabilidade de oxigênio, atingindo valores de permeação similares as do BSCF sem dopagem ($0,79 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 900°C). Esse comportamento em que o fluxo atinge um máximo em uma determinada quantidade de substituição por ítrio se justifica ao analisarem-se o número de vacâncias de oxigênio (δ) para cada composição dopada. Na Figura 13, observa-se que a concentração de vacâncias atinge um máximo quando $x = 0,025$,

e se reduz conforme se adiciona mais ítrio. Por esse motivo, obtêm-se os maiores fluxos de oxigênio quando a composição BSCF é dopada com $x = 0,025$ de ítrio.

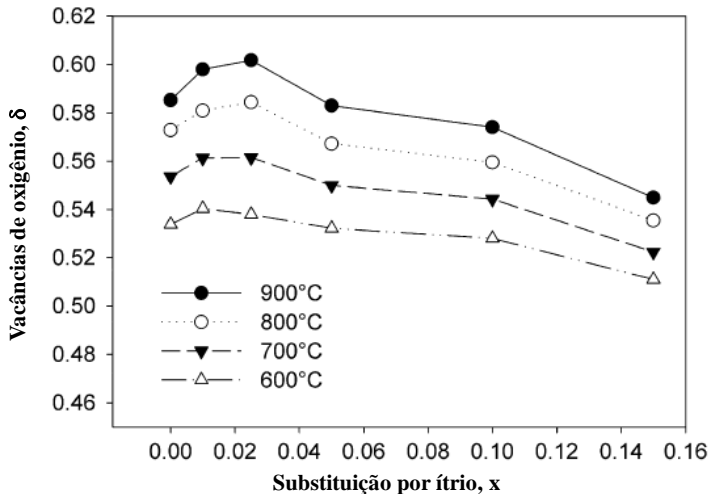


Figura 13: Fluxo de permeação de oxigênio em função da substituição por ítrio, para diversas curvas de temperatura [2].

3.7 TÉCNICAS DE SÍNTESE

Várias técnicas têm sido relatadas para a preparação de membranas inorgânicas densas, porosas ou finas, e com aplicações distintas [91]. Uma técnica para preparar membranas cerâmicas ultrafinas deve preencher os seguintes requisitos:

- Ser ao mesmo tempo simples e ter bom custo-benefício;
- Fornecer a estrutura desejada com uma composição adequada;
- Evitar completamente rachaduras que causariam vazamento;
- Garantir a resistência da membrana sob tratamento a altas temperaturas.

Diversos métodos têm sido empregados e desenvolvidos [4], todos com suas vantagens e desvantagens. Dentre os métodos mais conhecidos e utilizados ultimamente, destacam-se a síntese por mistura de pós no estado sólido (SS, do inglês *solid state*); a co-precipitação (CP); o método Pechini modificado, mais conhecido como método sol-gel com rota de complexação EDTA-citrato (CM, do inglês *citrate method*); a síntese hidrotérmica; a atomização (*spray drying*) e a liofilização (*freeze drying*). A seguir, esses seis métodos são apresentados resumidamente, sendo que as três primeiras já foram estabelecidas comercialmente, enquanto que as três últimas ainda estão em fase de demonstração.

3.7.1 Síntese por mistura de pós no estado sólido

O método convencional de misturas de pó é o processo mais comum de síntese para produzir pós convencionais, também chamado de reação no estado sólido. Emprega a reação completa de óxidos mistos, carbonatos, hidróxidos ou sais. A metodologia envolve a calcinação (tratamento térmico) da mistura de pós em temperaturas de pelo menos dois terços do ponto de fusão, por períodos de até 10 h. O tamanho das partículas é controlado pela mistura mecânica de matérias-primas e processos de moagem. A desvantagem deste método é a pobre homogeneidade e pureza do pó, ampla distribuição de tamanho de partícula e alto consumo energético por causa da alta temperatura de operação. Estruturas à base de perovskitas foram extensivamente preparadas usando essas reações [92-95].

3.7.2 Coprecipitação

A coprecipitação é uma das mais antigas técnicas de mistura, composta de uma solução aquosa contendo os cátions desejados e outra solução que age como agente de precipitação.

Filtração, secagem e decomposição térmica são usadas para adquirir os produtos desejados. Os produtos desejados e suas propriedades físicas são ajustadas de acordo com o pH, temperatura e concentração. Normalmente, a morfologia, pureza e controle da composição são bons. Porém, diferentes taxas de precipitação resultam em diferentes heterogeneidades, mesmo que um agente de dopagem seja adicionado para ajudar a alcançar a homogeneidade composicional. O composto resultante requer uma menor temperatura de sinterização do que aquelas empregadas no método convencional devido à elevada dispersão dos diferentes metais no precipitado. O tamanho de partícula é geralmente na faixa de poucos nanômetros, que é obtido pela cuidadosa precipitação utilizando apropriados agentes surfactantes e “tampões”. Estruturas à base de perovskitas foram extensivamente preparadas usando esse método de preparação [96-99].

3.7.3 Sol-gel

Técnicas de sol-gel envolvem a produção de um gel amorfo seguido de desidratação a baixas temperaturas, proporcionando um elevado grau de pureza e excelente controle da composição. Dentre as rotas de preparação de estruturas através do sol-gel, destaca-se a rota de complexação EDTA-citrato, uma modificação do método Pechini. Essa técnica envolve a complexação dos íons metálicos em EDTA/ácido cítrico, seguida da evaporação da água de decomposição térmica do solvente e do complexo. Um agente quelante (EDTA) é usado para prevenir a segregação parcial de componentes metálicos, o que poderia ocorrer no caso de diferentes cátions metálicos em solução. Geralmente, o pH pode ser ajustado para controlar o grau de complexação. Essa técnica tem sido amplamente utilizada devido a vantagens como ser livre de carbonatos, possuir boa homogeneidade e alta densidade relativa nos compostos óxidos finais. Várias estruturas à base de perovskitas têm sido sintetizadas utilizando essa rota [13, 100-103].

3.7.4 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica é aplicada para produzir óxidos complexos, com características específicas na sua composição, tais como pigmentos para a eletrônica. Esse processo usa geralmente temperaturas entre o ponto de ebulição da água e a temperatura crítica dos materiais, enquanto que a pressão pode estar até 15 MPa. Consequentemente, a etapa de calcinação necessária por outros passos discutidos acima pode ser eliminada neste caso. A síntese hidrotérmica pode ser usada para auxiliar a técnica sol-gel no controle do tamanho das partículas. Os materiais utilizados geralmente são baratos e fáceis de controlar em termos de tamanho, forma e estequiometria. A eliminação de impurezas associadas com moagem e outras vantagens mencionadas resultam em pós muito finos e altamente reativos. Esse método ainda se encontra em seus estágios iniciais de desenvolvimento. Estruturas à base de perovskitas foram extensivamente preparadas usando esse método de preparação [104-107].

3.7.5 Atomização e liofilização

A atomização ou secagem por spray (*spray drying*) consiste em uma rápida vaporização do solvente em pequenas gotas contendo soluções necessárias de cátions. A atomização permite a obtenção de pós finos e homogêneos. Uma variante da atomização é a pirólise em spray ou spray pirólise (SP, *spray pyrolysis*) que é uma técnica muito empregada para deposição de filmes em um substrato. No caso de produção de pós, há uma decomposição química por meio do calor (pirólise) a partir da atomização de precursores em solução, diferentemente da atomização simples, no qual ocorre apenas um processo físico (secagem). Por outro lado, a liofilização ou crio-secagem (*freeze drying*) envolve a sublimação lenta do solvente. Os passos importantes na liofilização são a pulverização de gotículas de solução em nitrogênio líquido e a sublimação do solvente em

ausência de fase líquida. Estruturas à base de perovskitas foram extensivamente preparadas usando esse método de preparação. [108-110].

3.8 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Pesquisas recentes indicam que em condições operacionais semelhantes, diferentes formas de preparo de uma membrana cerâmica especial com determinada composição resultam em valores diferentes de fluxo de oxigênio [4]. Isso é causado principalmente pelo efeito da microestrutura única obtida em cada método, que reflete sobre suas propriedades físicas e de transporte. Diferentes métodos de preparação levam a pós com diferentes propriedades, como área superficial e porosidade.

A co-precipitação, por exemplo, promove maior densidade para membranas de composição $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$, seguida pelo método de preparação no estado sólido e *spray* pirólise. Para cerâmica microcristalina com condutividade eletrônica predominante, aumentando-se o tamanho de grão, encontra-se efeitos positivos para a condutividade iônica devido à diminuição da concentração de contornos de grão [4].

Kharton e Marques [111] mostraram que a microestrutura tem um impacto significativo para as propriedades de transporte elétrico e permeação de oxigênio dos materiais eletrólitos sólidos. Perovskitas do tipo $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ e $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ com tamanho de grão na escala de micrômetros tendem a mostrar melhores fluxos de oxigênio para maiores tamanhos de grãos, no caso em que o transporte iônico é limitado pela difusão no volume.

Perovskitas do tipo $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ foram sintetizadas por meio de quatro métodos: método de estado sólido (SS), co-precipitação (CP), método de citrato (CM) e *spray* pirólise (SP), para estudar o efeito de suas microestruturas em relação às suas propriedades de permeação elétrica e oxigênio. O tamanho de grão final aumentou na ordem de $\text{SP} < \text{CP} < \text{SS}$ (1, 3

e 5 μm), embora nenhum contorno de grão claro tenha sido observado por MEV para os materiais resultantes do processo de CM. A condutividade elétrica melhorou na ordem de $\text{CP} < \text{SS} < \text{CM} < \text{SP}$, embora o oxigênio tenha seguido a ordem de $\text{CP} < \text{CM} < \text{SS} < \text{SP}$. Além disso, a tendência de energia de ativação foi $\text{CP} < \text{CM} < \text{SS} < \text{SP}$. O método de *spray* pirólise exibe o maior fluxo de oxigênio apenas para regiões de altas temperaturas. Deve ser enfatizado que membranas feitas por CP mostraram condutividade eletrônica muito baixa. Isso é atribuído a uma deficiência no elemento Sr, provavelmente devido à perda durante a filtração e lavagem etapas de preparação. Esse estudo mostrou que a composição de membrana foi o fator mais importante e que o desvio da composição desejada foi a principal razão para a discrepância entre a magnitude do fluxo de oxigênio. Diferenças nas microestruturas ainda causam alterações nas propriedades de transporte, como mostrado pela tendência em relação à redução da energia de ativação com o aumento do tamanho de grão [4].

Outro estudo realizado por Shao et al. [112] com membranas de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ reforça o fato de que o contorno de grão tem uma condutividade elétrica muito menor do que a fase volumétrica. O aumento da temperatura de sinterização leva ao aumento da granulometria, acompanhado por um aumento substancial de condutividade elétrica, bem como energia de ativação reduzida, resultando em maior fluxo de oxigênio. No entanto, a função da porosidade não é discutido. Além disso, diferentes métodos podem produzir morfologias de grãos distintas, como encontrado para a composição $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ preparada pelo método do estado sólido modificado com citrato (MC) e por método de complexação citrato-EDTA (EC) [113]. Análises dos materiais resultantes mostram estruturas cristalinas diferentes, mesmo apresentando quase o mesmo tamanho de distribuição de partículas. O fluxo de oxigênio para estes compostos aumentou na ordem de $\text{EC} < \text{MC} < \text{SS}$. O uso de diferentes condições de sinterização de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ resultou em um aumento do fluxo de

oxigênio com o tamanho de grão, como observado por Wang et al. [114].

Yang et al. [115] investigaram o desempenho do fluxo de permeação de oxigênio em membranas cerâmicas densas de $\text{BaCe}_{0,15}\text{Fe}_{0,85}\text{O}_{3-\delta}$ (BCF1585) sintetizadas pelo método de reação em estado sólido (SSR) e pelo método de complexação ácido cítrico-EDTA (EC). A Figura 14 mostra a dependência do fluxo de permeação de oxigênio das membranas de BCF1585 sintetizadas por diferentes métodos, com as temperaturas de funcionamento.

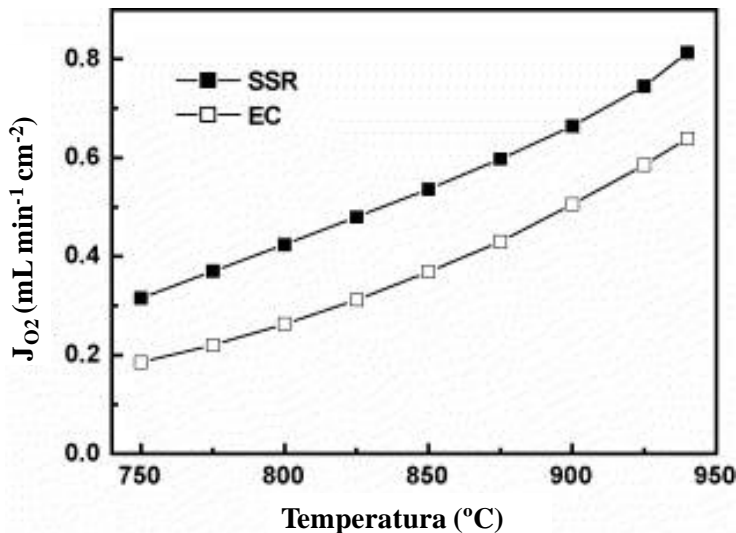


Figura 14: Fluxo de permeação de oxigênio em membranas sintetizadas pelos métodos SSR e EC [115].

O fluxo de permeação de oxigênio da membrana sintetizada pelo método SSR foi maior ($0,92 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) do que o da membrana sintetizada pelo método EC ($0,71 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), ambos a 940°C . A Figura 15 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das membranas sintetizadas por estes dois métodos. O tamanho de grão da membrana sintetizada pelo método SSR foi maior do que o da

membrana sintetizada pelo método EC, o que sugere a melhoria de desempenho do fluxo de permeação de oxigênio.

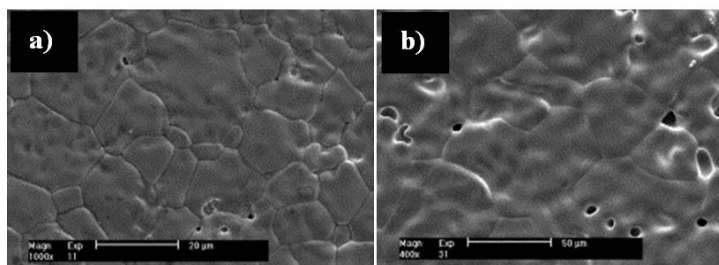


Figura 15: Microscopia de membranas sintetizadas pelos métodos SSR (a) e EC (b) [115].

Xu et al. [113] também relataram que o fluxo de permeação de oxigênio de membranas densas de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ sintetizadas pelo método SSR foi maior quando comparado ao método EC. Nota-se que diferentes métodos de síntese de pós de óxidos mistos levam a diferentes tamanhos de partículas, atividades de sinterização e composições químicas, e, conseqüentemente, levariam a diferentes microestruturas. Isso resulta em diferentes desempenhos de fluxo de permeação de oxigênio [113-115].

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

A síntese dos pós cerâmicos para a fabricação das membranas MIEC foi feita pelo processo sol-gel através da rota de complexação EDTA-citrato. Foram utilizados como matérias-primas neste procedimento os nitratos metálicos de bário, estrôncio, cobalto e ferro, a fim de obter o sistema BSCF de composição $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, também chamado de BSCF 5582. Esse sistema foi escolhido para ser estudado após analisarem-se trabalhos anteriores realizados com diferentes composições e constatar que a BSCF apresentava melhores resultados de permeação de oxigênio. A Tabela 2 apresenta as especificações técnicas de cada reagente utilizado para a produção do pó.

Tabela 2: Especificações técnicas dos reagentes utilizados no processo sol-gel.

Reagentes	Marca	Grau de pureza (% massa mín.)
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Ajax Finechem	> 99
Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)	Ajax Finechem	> 99
Hidróxido de amônio (NH_4OH)	Chem Supply	97
Nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)	A.C.S. Sigma-Aldrich	> 99
Nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)	Alfa Aesar	99
Nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	A.C.S. Sigma-Aldrich	> 98
Nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	Alfa Aesar	> 98

4.2 PROCESSOS

O procedimento experimental de obtenção das membranas pode ser resumido no fluxograma da Figura 16.

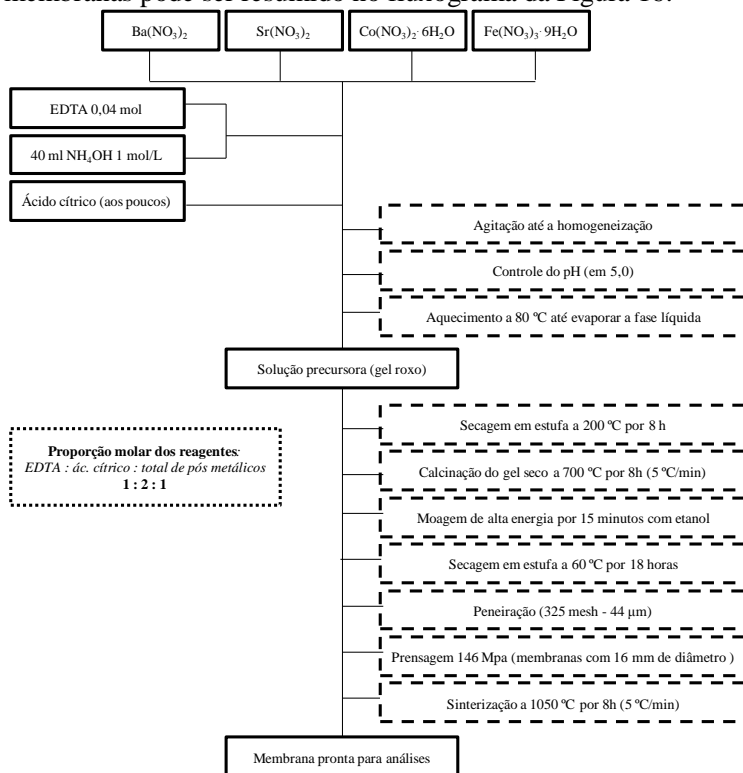


Figura 16: Fluxograma do processo sol-gel via rota de complexação EDTA-citrato.

O procedimento experimental foi realizado tanto nas dependências do CERMAT – UFSC, quanto nos laboratórios do grupo FIMLab – UQ durante o estágio na Austrália. Neste trabalho, serão apresentados apenas os materiais e equipamentos utilizados durante o estágio na UQ, bem como os resultados obtidos a partir do pó lá preparado. Os equipamentos utilizados

na produção do pó cerâmico e na realização das caracterizações estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Especificações técnicas dos equipamentos utilizados na produção do pó e nas caracterizações.

Equipamento	Marca	Modelo
Moinho planetário	Fritsch	Pulverisette 7
Estufa	Axyos	o300
Prensa hidráulica	Liftech	10 ton Bench
Forno tubular	MTI	GSL1600X
Forno mufla	Labec	CEMLM
Cromatógrafo gasoso	Shimadzu	GC-2014
Analizador termogravimétrico	Shimadzu	TGA-50
Microscópio eletrônico de varredura	JEOL	JSM-7001F
Difratômetro	Bruker	D8 Advance
Zetasizer	Malvern	ZEN3600

4.2.1 Preparação do gel, calcinação e moagem

Como se pode observar no fluxograma da Figura 16, o gel precursor foi produzido pelo método sol-gel com rota de complexação EDTA-citrato. Basicamente realizou-se a mistura dos nitratos metálicos (no caso, de bário, estrôncio, cobalto e ferro) com o ácido cítrico e o EDTA nas devidas proporções molares (1:2:1). Esta solução foi submetida à agitação até que ficasse homogênea. Em seguida, o pH foi controlado através da adição de algumas gotas de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado, e mantido em 5 até o final da reação. Então, a solução que estava sob agitação também foi colocada sob aquecimento a 80°C até que a fase líquida fosse evaporada e restasse apenas um gel de coloração roxa.

Esse gel foi submetido à secagem em estufa a 200°C por 8 h para que ele se descolasse do béquer. Em seguida, almofariz e pistilo foram utilizados para moer o pó seco enegrecido e então

encaminhá-lo à calcinação a 700°C por 8 h, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. O objetivo desta calcinação foi formar a fase pura de perovskita bem cristalizada e remover toda a matéria orgânica presente, eliminando-se qualquer resíduo de carbono.

O pó calcinado passou por uma moagem em etanol para que o tamanho das partículas fosse diminuído. Em um moinho planetário de alta energia, o pó calcinado foi colocado no cadinho junto com uma pequena adição de etanol. Um pasta foi formada e moída com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro, em uma velocidade de 800 rpm por 30 min. O pó moído foi seco em estufa a 60°C por cerca de 18 h para remover o etanol.

Após a completa secagem, o pó calcinado passou por uma peneiração com malha de 325 mesh (44 µm) para separar possíveis agregados e então foi reservado para as próximas etapas.

4.2.2 Prensagem e sinterização

O pó reservado após a secagem foi prensado com 146 MPa por 30 s no formato de pastilhas de 16 mm de diâmetro. Foram produzidas membranas com três diferentes espessuras. Em seguida, as membranas foram sinterizadas a 1050°C por 8 h, com taxa de aquecimento de 5°C/min, como mostra o fluxograma da Figura 17. As medidas finais das três membranas após a sinterização foram cerca de 12 mm de diâmetro e 1,02-1,48 mm de espessura.

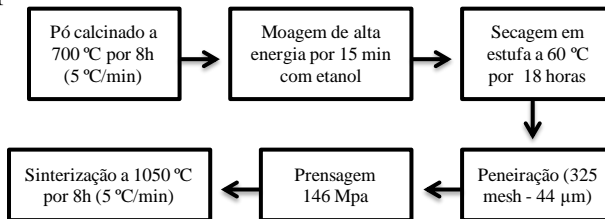


Figura 17: Fluxograma das etapas de calcinação do pó cerâmico à sinterização das membranas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difração de raios-x

Amostras do pó sinterizado de BSCF 5582 foram separadas para realização de análises de DRX. As análises foram feitas utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre (Cu), potência de 40 kV, corrente de 40 mA, intervalo de medida, em 2θ , de 10 a 100°, com um passo de 0,02° e tempo de passo de 1 segundo. Essas análises foram feitas para verificar a formação das fases cristalinas de estrutura perovskita em um difratômetro de raios-X (Bruker, D8 Advance), localizado no CMM/UQ.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Após a preparação metalográfica, as morfologias da seção transversal e superfície das membranas de BSCF 5582 com diferentes espessuras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura usando-se um equipamento (JEOL, JSM-7001F) com voltagem de aceleração de 10 kV, localizado no CMM/UQ.

4.3.3 Distribuição de tamanho de partícula

O pó de BSCF 5582 sinterizado a 1050°C foi utilizado para realizar análise de distribuição de tamanho a fim de observar o tamanho médio das partículas e a homogeneidade desta distribuição. Foram preparados 10 ml de solução aquosa de 0,05% em massa do pó não moído após a sinterização. A solução foi deixada no ultrassom durante 10 min para se obter uma boa dispersão das partículas. A análise foi feita em um Nano Zetasizer (Malvern, ZEN3600) no LCP/EQA/UFSC.

4.3.4 Análise termogravimétrica

A análise por termogravimetria foi realizada para determinar a concentração de vacâncias de oxigênio em função da temperatura entre 20 e 900°C. O forno foi aquecido a 900°C a 5°C/min, mantido nessa temperatura por 10 min e as medições foram realizadas durante o resfriamento a temperatura ambiente, a 5°C/min. A taxa de fluxo de ar comprimido foi mantida constante em 60 ml·min⁻¹ para controlar a pressão parcial de oxigênio através da amostra. Essa análise foi realizada no laboratório FIMLab/UQ (Shimadzu, TGA-50).

4.3.5 Análise iodométrica

A titulação iodométrica foi realizada para determinar o teor de vacâncias de oxigênio nos materiais à temperatura ambiente. Todo o procedimento experimental pode ser resumido de acordo com o fluxograma da Figura 18.

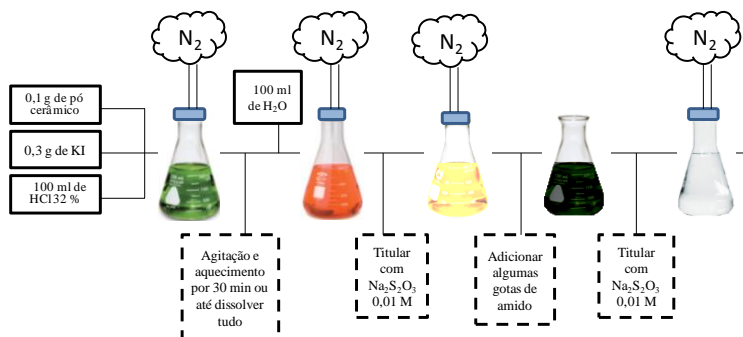


Figura 18: Fluxograma da titulação iodométrica.

A metodologia envolve a dissolução de 0,1 g de pó BSCF calcinado a 1000°C (temperatura essa utilizada para trabalhar-se com um material que esteve sob temperatura similar

a das membranas sinterizadas) em ácido clorídrico (HCl, 32%) juntamente com um excesso de iodeto de potássio (KI) em um erlenmeyer. Uma solução verde se formou ao manter o erlenmeyer tampado, sob agitação magnética e aquecimento até a completa dissolução dos pós. Em seguida, adicionou-se água, tornando a solução alaranjada.

Essa solução foi então titulada com solução padronizada 0,01 M de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) até que a coloração se tornasse amarela clara. Algumas gotas de indicador amido foram adicionadas para tornar a solução verde escura e evitar erros no ponto de viragem. A titulação foi retomada até obter o ponto final, ou seja, quando a solução tornou-se totalmente incolor. Todo esse procedimento foi feito sob atmosfera livre de oxigênio, onde o gás utilizado foi o nitrogênio. As especificações técnicas dos reagentes utilizados estão apresentadas na Tabela 4. Essa análise foi realizada no FIMLab/UQ.

Tabela 4: Especificações técnicas dos reagentes.

Reagentes	Marca	Grau de pureza (%massa mín.)
Ácido clorídrico (HCl)	Ajax Finechem	32
Iodeto de potássio (KI)	Ajax Finechem	> 99
Tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	Fluka	0,1 M
Indicador amido	Alfa Aesar	1 wt% em água

4.3.6 Permeação de oxigênio

A permeação de oxigênio de cada uma das membranas foi testada em um aparato construído no FIMLab/UQ, como mostram as Figuras 19 e 20. O forno (Horizontal Split-Hinge Tube Furnaces - HST 12/200 - 1200C) da Figura 20 (a), dependendo da posição como é colocado, pode ser utilizado para testar a permeação de oxigênio tanto em membranas planares

(quando utilizado preso ao suporte), quanto em fibras ocas (quando apoiado sobre a bancada).

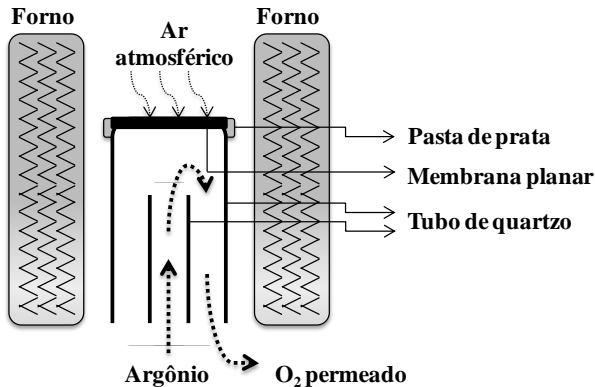


Figura 19: Aparato para permeação de oxigênio em membranas planares.

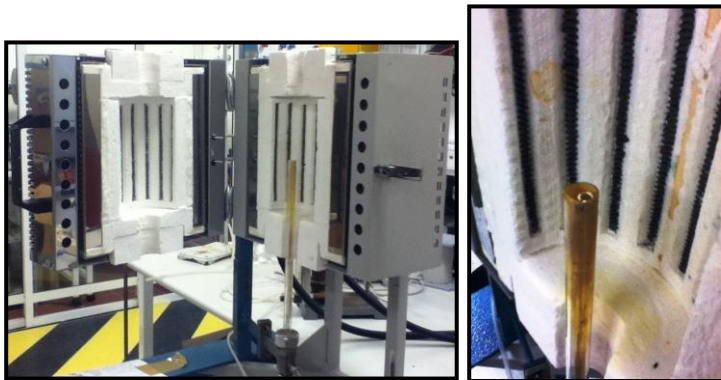


Figura 20: (a) Aparato para permeação de oxigênio (FIMLab/UQ) e (b) detalhe da abertura do tubo de quartzo.

O diâmetro final de cada uma das membranas após a sinterização foi de 12 mm, o que corresponde ao diâmetro do tubo de quartzo do aparato no qual foram apoiadas. Elas ainda precisaram ser seladas ao tubo de quartzo utilizando-se de 3 a 5 camadas de pasta de prata e submetidas a aquecimento a 120°C durante 20 min para cada camada aplicada, para que o solvente

fosse evaporado. Em seguida, o forno foi aquecido a 900°C (5°C/min) durante 20 h para que a selagem entre a pastilha e o tubo de quartzo fosse efetivamente formada. Todo o processo de selagem pode ser resumido de acordo com a Figura 20.

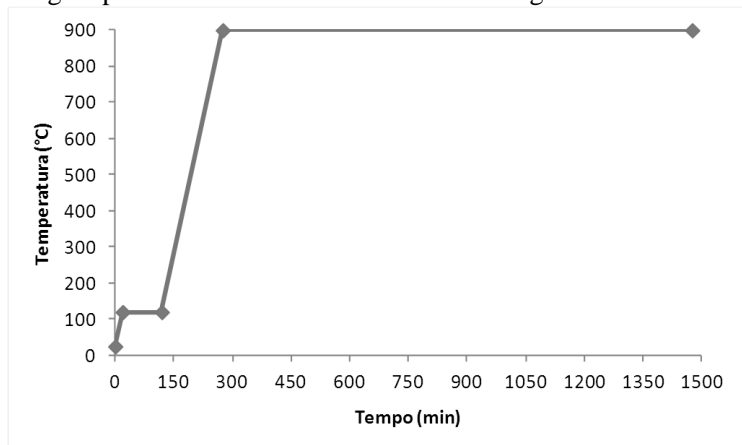


Figura 21: Temperatura *versus* tempo para a selagem das membranas no aparato de permeação.

Após a aplicação de fluxo de argônio para observar possíveis vazamentos e corrigi-los, iniciaram-se as medidas de permeação. Elas foram feitas em intervalos de 50°C, começando em 900°C e finalizando em 700°C, e os fluxos de gás de arraste variaram entre 20 e 100 ml min⁻¹ para prover a diferença de pressão parcial de oxigênio.

É importante tentar garantir que as áreas expostas dentro e fora do tubo de quartzo sejam equivalentes (~1 cm²). Assim, o lado de dentro da membrana (virado para dentro do tubo de quartzo) foi exposto a um fluxo de gás de arraste (argônio > 99,999 %mol, Coregas) fornecido através de um controlador de fluxo de massa. O lado exterior foi exposto ao ar atmosférico.

O total de gás permeado (fluxo de argônio mais o fluxo de permeado) foi medido usando um medidor de fluxo de bolhas. A corrente de gás permeado foi analisada por um cromatógrafo gasoso (Shimadzu GC-2014). Qualquer entrada de ar molecular

foi deduzida a partir do fluxo de oxigênio utilizando-se a Equação 5 [2]. Ela é resultado da somatória dos fluxos iônico e molecular de oxigênio. Considerando que o fluxo molecular de oxigênio é dado em relação ao fluxo molecular de nitrogênio, e que as porcentagens de oxigênio e nitrogênio na composição do ar atmosférico são, respectivamente, 21% e 79%:

$$\frac{J_{O_2}}{F} = \frac{J_{O_2}}{F} + \frac{J_{O_2}}{F} \quad \text{Eq. 5}$$

onde J_{O_2} é o fluxo de oxigênio ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) e corresponde ao transporte iônico de oxigênio, % é a fração molar de oxigênio ou nitrogênio, F é a taxa de fluxo do lado permeado ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$) e A é a área da membrana (cm^2). Assim, os fluxos de oxigênio foram reportados como o transporte iônico de oxigênio através da membrana.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO²

5.1 SINTERIZAÇÃO

Com a prensagem uniaxial, foram produzidas três membranas, com três diferentes espessuras. Elas foram então submetidas à sinterização e suas medidas finais foram de 12 mm de diâmetro e espessura variando de 1,02 a 1,48 mm, como pode ser observado na Tabela 5. Uma das membranas produzidas pode ser observada na Figura 22.



Figura 22: Membrana #1, sinterizada a 1050°C.

Tabela 5: Massas e espessuras das membranas antes e depois da sinterização.

Membranas	Antes da sinterização			Depois da sinterização			Retração (%)
	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Massa (g)	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	
#1	0,61	16,24	1,23	0,52	11,94	1,02	1,02
#2	0,80	16,23	1,61	0,67	12,01	1,27	1,27
#3	0,99	16,23	2,03	0,85	12,05	1,48	1,48

² A ser submetido para publicação.

Como se pode observar pela Tabela 5, quanto maior for a espessura da membrana, maior será sua retração após a sinterização.

5.2 ANÁLISE DE TAMANHO DE PARTÍCULA

Na Figura 23 observam-se as curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de BSCF 5582 tratado termicamente a 1050 °C. A análise foi feita em duplicata. Notam-se duas curvas de distribuição normais, unimodais e simétricas, ou seja, se aproximam da distribuição de Gauss. Neste tipo de distribuição, existe uma simetria em relação às partículas de tamanho médio, tanto para o lado das partículas mais finas, quanto para o lado das partículas de maior dimensão.

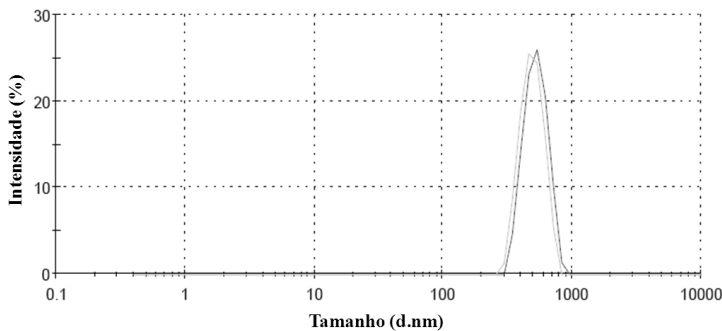


Figura 23: Curva de distribuição de tamanho de partículas.

Para a amostra em questão, o tamanho médio das partículas encontrado (d_{50}) foi de 490 nm. A ausência de uma curva bimodal indica que não houve formação de aglomerados de tamanhos diferentes daqueles encontrados dentro da faixa de 440 a 540 nm. O gráfico estatístico é apresentado na Figura 24. Esses valores concordam com os valores encontrados na literatura [2].

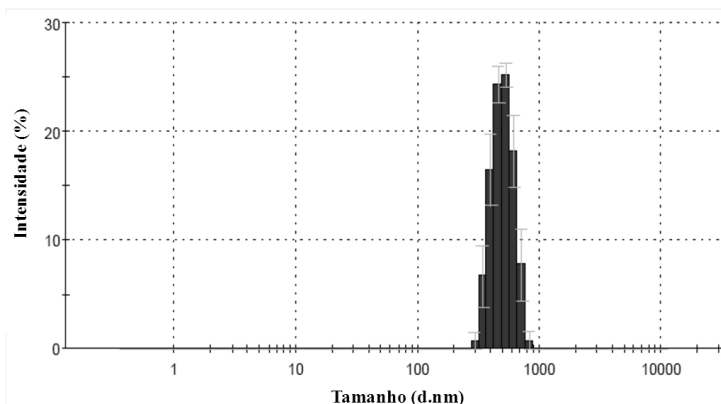


Figura 24: Gráfico estatístico de distribuição de tamanho de partículas.

5.3 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

A estrutura da fase e a microestrutura das membranas desempenham um papel importante para a permeação de oxigênio. As perovskitas possuem uma estrutura cúbica que pode ser distorcida em estrutura romboédrica ou ortorrômbica, e isso depende fortemente da temperatura e da quantidade de dopantes adicionados. A partir de um padrão de difração é possível calcular as constantes de rede para confirmar ou não a estrutura de um material. Na Figura 24, o difratograma inferior não é um padrão, mas sim, um difratograma do sistema BSCS 5582 que nos serviu de base. Nele, foram observados os seguintes picos relacionados com a fase perovskita cúbica de BSCF: 22,36 (0 0 1), 31,81 (0 1 1), 39,20 (1 1 1), 45,57 (0 0 2), 51,28 (0 1 2), 56,63 (1 1 2), 66,41 (2 0 2), 75,51 (1 0 3), 84,18 (2 2 2), 92,85 (2 1 3), que representam os respectivos ângulos 2θ e planos reticulares [2].

Tendo esse difratograma como base, realizou-se a difração de raios-X com o pó cerâmico de BSCF 5582 sinterizado a 1050°C. Os resultados obtidos (Figura 25, difratograma superior) foram comparados ao difratograma base para confirmar ou não a presença da estrutura cristalina desejada. Através da

comparação com os picos do padrão de difração, é possível observar grande semelhança entre eles devido à presença dos picos característicos da fase $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ em 22,1937 (0 0 1), 31,5877 (0 1 1), 38,9624 (1 1 1), 45,3010 (0 0 2), 50,9916 (0 1 2), 56,2594 (1 1 2), 66,0038 (2 0 2), 75,0436 (1 0 3), 83,7331 (2 2 2), 92,2398 (2 1 3).

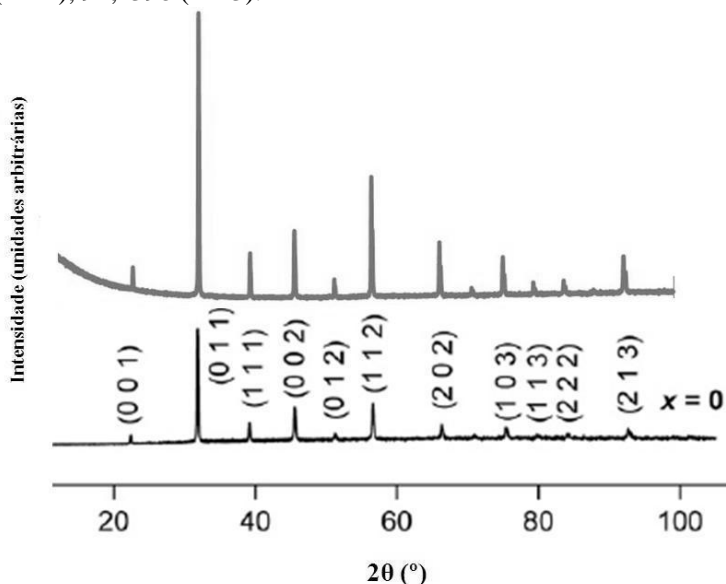


Figura 25: Difratogramas do pó de BSCF 5582 sinterizado a 1050°C (superior) e do pó de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (inferior) [2].

Além disso, através dos parâmetros de rede gerados por *software* (Figura 26), foi possível observar que os comprimentos dos eixos da célula unitária são iguais entre si, ou seja, $a = b = c = 3,9974$. Da mesma forma, os ângulos entre os eixos também compartilhavam de um mesmo valor, no caso, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A partir desses dados, foi constatado que o pó de BSCF 5582 de fato possui uma estrutura cúbica, como o esperado para um material perovskítico.

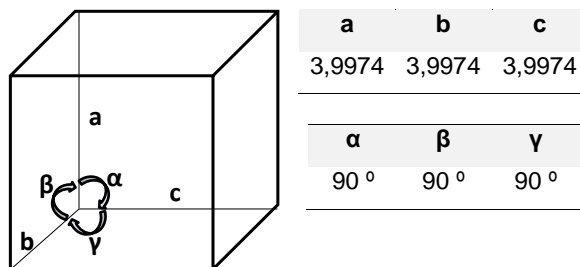


Figura 26: Valores dos parâmetros de rede.

5.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

O tamanho de grãos e de poros foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A microestrutura das membranas está intimamente relacionada com o perfil de sinterização, enquanto que o contorno de grão e/ou o tamanho do grão pode influenciar na permeabilidade de oxigênio [116, 117]. Wang et al. [114] encontraram uma correlação positiva entre o tamanho do grão e a permeação de oxigênio em membranas BSCF, ou seja, quanto maior o tamanho do grão, maior será o fluxo de oxigênio [35].

A análise microscópica foi realizada nas superfícies e seções transversais polidas de cada uma das membranas, sempre após o teste de permeação. As micrografias dos discos de membranas sinterizados estão apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29 para diferentes espessuras de membranas. Para todas as micrografias, pode-se observar que os grãos de perovskita estão fortemente ligados entre si e exibem tamanhos próximos a 10 μm .

A Figura 27 mostra a micrografia da seção transversal e da superfície da membrana com espessura igual a 1,02 mm (a menor espessura). A estrutura densa e sem danos após o teste de permeação apresenta um diâmetro médio de grãos de $\sim 10 \mu\text{m}$. As partículas brancas observadas na superfície provavelmente referem-se a partículas de prata residuais originadas durante a selagem da membrana ao tubo de quartzo.

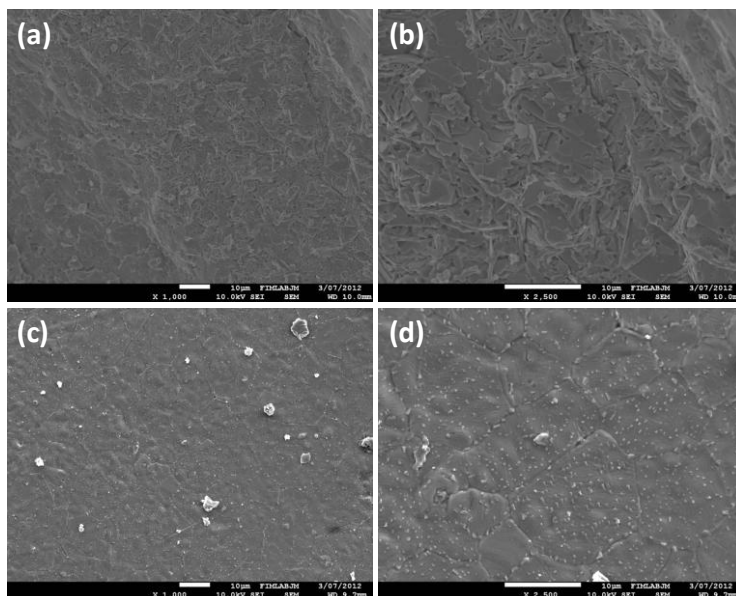


Figura 27: Micrografias (a) e (b) da seção transversal (x 1000 e x 2500) e (c) e (d) da superfície (x 1000 e x 2500) da membrana de BSCF 5582, 1,02 mm de espessura.

A Figura 28 mostra a micrografia da seção transversal e da superfície da membrana com espessura igual a 1,27 mm (espessura intermediária). É possível observar que a estrutura também se manteve inteira após o teste de permeação, observando-se partículas bem sinterizadas, mas com a presença de pequenos poros em algumas partes da seção transversal, com tamanhos inferiores a $0,5\ \mu\text{m}$. Esses poros apresentam-se isolados, o que não influencia de forma significativa o desempenho das membranas, uma vez que estão em pequena quantidade e a superfície da membrana está bem densificada.

Uma possível razão para a formação destes poros isolados é a presença de ar aprisionado entre as partículas cerâmicas iniciais. Isso pode ser corrigido através da utilização de um moinho de alta energia para modificar as propriedades do pó

e em certo ponto, reduzir a quantidade destes poros durante a sinterização [12].

Outra hipótese para a presença de poros seria devido a uma prensagem menos eficiente do que aquela realizada na membrana menos espessa. A solução seria aplicar uma maior força e/ou durante um maior tempo para que o pó pudesse apresentar uma densidade aparente pós-prensagem equivalente.

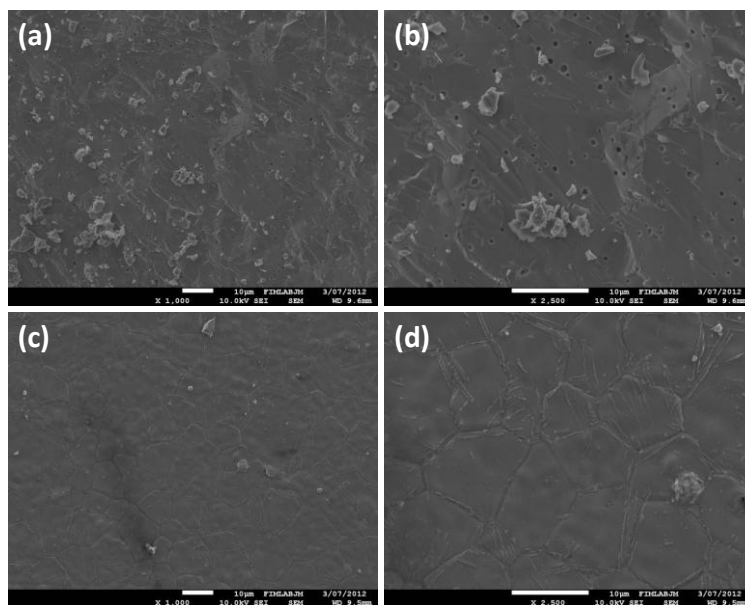


Figura 28: Micrografias (a) e (b) da seção transversal (x 1000 e x 2500) e (c) e (d) da superfície (x 1000 e x 2500) da membrana de BSCF 5582, 1,27 mm de espessura.

A Figura 29 mostra a micrografia da seção transversal e da superfície da membrana com espessura igual a 1,48 mm (a maior espessura). É possível se observar através das imagens da seção transversal que a estrutura não está perfeitamente sinterizada em seu interior. A porosidade pode ser contínua em alguns pontos até a superfície, o que gera maiores vazamentos

dos gases. Juntando-se isso ao fato da membrana ser mais espessa que as outras, mas ter sido prensada e sinterizada sob as mesmas condições, pode-se dizer que a correção para este problema seria a aplicação de maior força (maior que 146 MPa) e/ou durante um tempo maior (maior que os 30 s utilizados para as outras membranas).

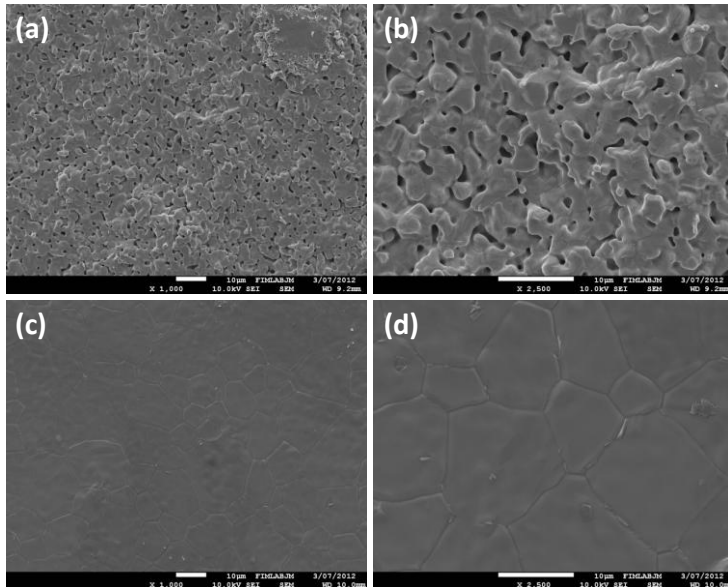


Figura 29: Micrografias (a) e (b) da seção transversal (x 1000 e x 2500) e (c) e (d) da superfície (x 1000 e x 2500) da membrana de BSCF 5582, 1,48 mm de espessura.

Ao se comparar com trabalhos anteriores, observa-se concordância quanto à densificação da membrana, tamanho de grão e presença de poros. A Figura 30 mostra a micrografia da superfície de uma membrana BSCFY (dopada com ítrio), onde é observado um diâmetro médio de grão de superfície de $\sim 5 \mu\text{m}$, semelhante ao produzido nas membranas BSCF. Um pequeno número de pequenos poros é visível em algumas partes da superfície, mas eles não parecem estar conectados, já que através

de um teste de permeação, observou-se um vazamento de gás não dependente de temperatura [2].

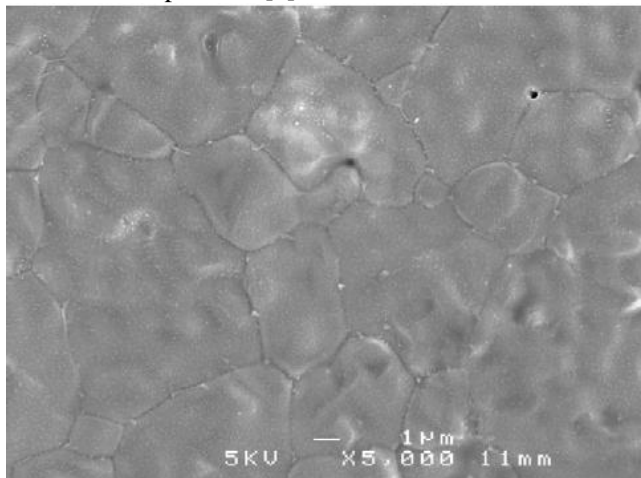


Figura 30: Micrografia da superfície da membrana de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ [2].

5.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E IODOMÉTRICA

Para melhor compreender o efeito da espessura em membranas perovskitas BSCF, a concentração de vacâncias de oxigênio (ou oxigênio não-estequiométrico) foi investigada. Isso é particularmente importante, pois o número de vacâncias de oxigênio é muitas vezes um dos fatores determinantes para a permeação de oxigênio.

Através da análise termogravimétrica, foram gerados diversos pontos referentes à perda de massa da amostra enquanto a temperatura foi aumentada de 25°C (temperatura ambiente) até 900°C. A perda de massa se refere ao oxigênio eliminado quando se atingem altas temperaturas, o que resulta na não-estequiometria $3-\delta$ do oxigênio.

Já através da análise iodométrica, foi possível calcular o conteúdo de vacâncias de oxigênio (δ) à temperatura ambiente. Com as quantidades necessárias de pó cerâmico, iodeto de potássio e tiossulfato de sódio utilizadas durante a titulação iodométrica (vide Tabela 6), foi possível calcular primeiramente o número de vacâncias de oxigênio (δ) através da Equação 6, e em seguida, chegar à não-estequiometria de oxigênio ($3 - \delta$).

Eq. 6

onde:

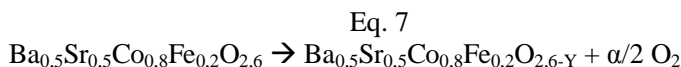
- m_s : massa do pó de perovskita;
- Z_A : carga média do sítio A (no caso, igual a 2);
- Z_B : carga média do sítio B (no caso, igual a 2);
- C : concentração de $Na_2S_2O_3$, em mol/L;
- V : volume de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação, em ml;
- M_{ABO_3} : massa molecular de uma perovskita perfeita, sem vacâncias de oxigênio;
- M_O : massa molar do oxigênio.

Tabela 6: Cálculo da não-estequiometria de oxigênio ($3 - \delta$) a temperatura ambiente.

Corridas	Pó cerâmico (g)	$Na_2S_2O_3$ (ml)	$Na_2S_2O_3$ (mol/L)	KI (g)	δ	$3-\delta$
#1	0,07550	42,8	0,010	1,533	0,398	2,602
#2	0,07560	43,0	0,010	1,537	0,396	2,604
#3	0,07550	42,0	0,010	1,5326	0,410	2,590
Média					0,4	2,6

Assim, a não-estequiometria de oxigênio média a temperatura ambiente é igual a 2,6, ou seja, a composição de

BSCF 5582 pode ser descrita como $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,6}$. Com isso, é possível calcular o comportamento da composição durante o aquecimento e consequente perda de oxigênio. Para isso, considera-se a seguinte reação da Equação 7:



Para 100 g de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,6}$, se produz $100 - \beta$ de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,6-\alpha}$ e β de $\alpha/2 \text{ O}_2$. Assim, considerando que a massa molar do $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$ é 170,789 g/mol e a do oxigênio é 32 g/mol, tem-se que:

$$\begin{aligned} (100 - \beta) \times \alpha/2 \cdot \text{O}_2 &= \text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,6-\alpha} \times \beta \\ (100 - \beta) \times (\alpha/2) \cdot 32 &= [170,789 + 16 \times (2,6 - \alpha)] \times \beta \\ (100 - \beta) \times 16 \alpha &= (170,789 + 41,584 - 16 \alpha) \times \beta \\ 1600 \alpha - 16 \alpha \beta &= 170,789 \beta + 41,584 \beta - 16 \alpha \beta \\ 1600 \alpha &= 212,373 \beta \\ \alpha &= 0,133 \beta \end{aligned}$$

Como a não-estequiometria de oxigênio à temperatura ambiente é igual a 2,6, para saber qual seria o valor de $3-\delta$ conforme se aumenta a temperatura, basta fazer a diferença entre a quantidade de oxigênio inicial (2,6) e a quantidade de oxigênio produzido (α). Assim, tem-se que:

$$\begin{aligned} &2,6 - \alpha \\ &2,6 - 0,133 \beta \\ &2,6 - [0,133 \cdot (\% T_1 - \% T_x)] \end{aligned}$$

onde β é a diferença entre a porcentagem em massa para o primeiro ponto de temperatura registrado na análise termogravimétrica (T_1) e a porcentagem em massa para o ponto de temperatura T_x , onde $x = 1, 2, 3$, etc. Com esses valores, é

possível construir a Tabela 7 com todos os valores de $3-\delta$ encontrados durante o aquecimento da amostra de 25 a 900°C.

Tabela 7: Valores de $3-\delta$ para os três primeiros valores de temperatura durante a ATG.

	Temperatura (°C)	% em massa	(% T_1 - % T_x), $x = 1, 2, 3...$	$3-\delta$
T₁	25,127	100,023	0	2,6
T₂	25,384	100,029	-0,00593	2,6
T₃	25,659	100,028	-0,00467	2,6

Através dos dados de temperatura e $3-\delta$ presentes na Tabela 7, é possível construir o gráfico da Figura 31 para acompanhar a variação da não-estequiometria de oxigênio conforme se aumenta a temperatura. Como dito anteriormente, o primeiro ponto da curva em $3-\delta = 2,6$ refere-se à não-estequiometria de oxigênio obtida através da titulação iodométrica a temperatura ambiente, levando a uma composição do tipo $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{2,6}$. Os outros pontos da curva foram obtidos a partir de cada um dos valores de temperatura e massa obtidos com a análise termogravimétrica. Pelo gráfico é possível observar um aumento no número de vacâncias de oxigênio (δ) em função da temperatura, com valores de δ entre 0,401 (quando $3 - \delta = 2,6$) e 0,575 (quando $3 - \delta = 2,4$). Sendo assim, fica comprovado que o fluxo de permeação de oxigênio é maior a altas temperaturas devido a um maior número de vacâncias de oxigênio por onde os íons podem ser transportados pela membrana.

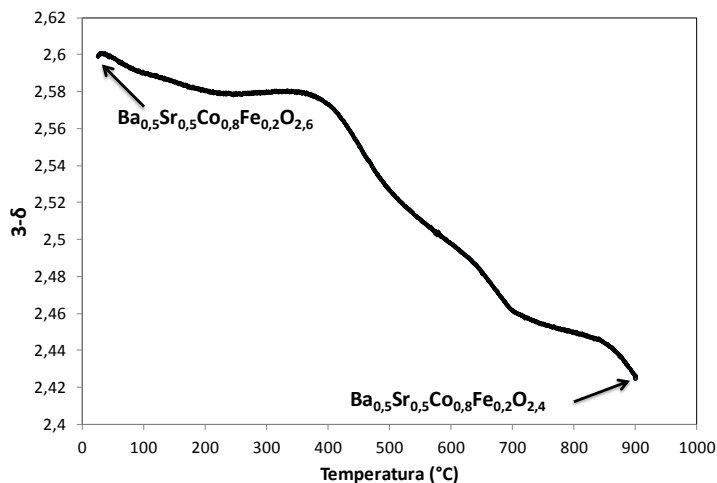


Figura 31: Comportamento do conteúdo de vacâncias de oxigênio em função da temperatura.

Os valores de $3 - \delta$ calculados condizem com aqueles encontrados na literatura para a composição BSCF 5582. Como mostra a Figura 32, todas as composições, com ou sem dopagem (x) por ítrio exibiram um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio em função da temperatura. As composições apresentam valores iniciais semelhantes, mas o valor máximo de vacâncias de oxigênio (cerca de $\delta = 0,60$) foi alcançado para a composição com dopagem $x = 0,025$ a 900°C . A composição BSCF livre de qualquer adição de ítrio ($x = 0$) alcançou valor máximo de concentração de vacâncias próximo de 0,58 a 900°C .

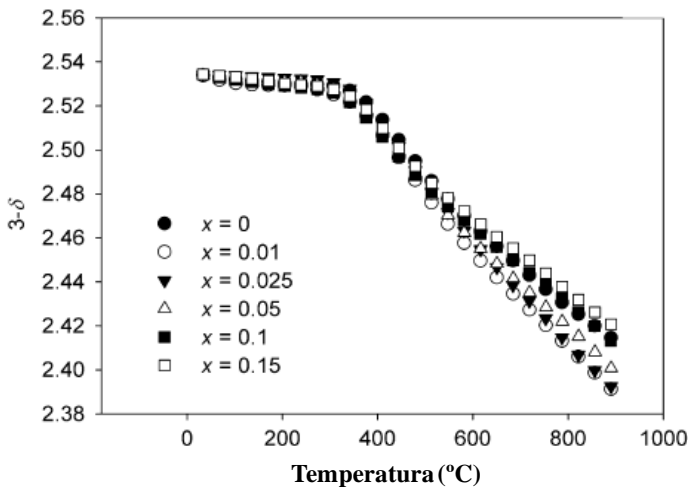


Figura 32: Estequiometria de oxigênio em função da temperatura para membranas BSCFY [2].

5.6 PERMEAÇÃO DE OXIGÊNIO

Os testes de permeação foram realizados uma vez com cada uma das três membranas para avaliar a influência da espessura na permeação de oxigênio através da membrana. Além disso, também foi estudada a influência da temperatura de operação e do fluxo de gás de arraste nas taxas de permeação de oxigênio. Para ambas as membranas, o teste se iniciou após a selagem total das membranas com pasta de prata no tubo de quartzo, seguida da verificação de possíveis vazamentos.

Foram feitas 5 medições no cromatógrafo gasoso para cada temperatura e fluxo de gás de arraste (5 medições a 900°C e 100 ml/min, 5 medições a 900°C e 50 ml/min, 5 medições a 900°C e 20 ml/min, 5 medições a 850°C e 100 ml/min, etc.). As medições se iniciaram em ordem decrescente de temperatura e de fluxo de gás de arraste.

Os resultados de permeação de oxigênio em função da temperatura, para cada membrana e utilizando fluxo de gás de arraste igual a $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ são apresentados na Figura 33. Todas as membranas exibiram permeações de oxigênio significantes a temperaturas acima de 700°C , como é típico para esses materiais, confirmando que o fluxo de permeação de oxigênio é dependente da temperatura.

Além da temperatura, outro fator determinante no fluxo de permeação de oxigênio é a espessura, pois sua redução leva à diminuição do transporte via difusão no volume, concentrando-se mais no transporte de íons via troca cinética na superfície. Como consequência, a pastilha com espessura de 1,02 mm apresentou os maiores fluxos de permeação de oxigênio, atingindo um máximo de $2,38 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 900°C , quando utilizado fluxo de argônio igual a $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

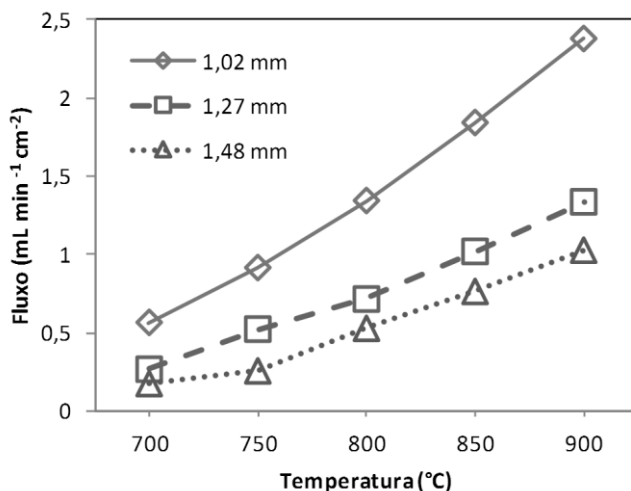


Figura 33: Valores de fluxo de permeação de oxigênio em função da temperatura para cada membrana (fluxo de argônio de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$).

Os valores de permeação alcançados diferem ligeiramente daqueles encontrados na literatura para a composição BSCF 5582. Como visto na Figura 12, para

membranas BSCFY de espessura $1,20 \pm 0,04$ mm e sob aplicação de fluxo de gás de arraste (argônio) de $90 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, o valor máximo de permeação de oxigênio ($2,05 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$) foi alcançado para a composição com dopagem $x = 0,025$ a 900°C . Já para composição BSCF livre de qualquer adição de ítrio ($x = 0$), o valor máximo de permeação de oxigênio foi de $0,79 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 900°C [2]. Enquanto isso, para a membrana BSCF produzida com espessura $1,27$ mm, o fluxo alcançado sob a mesma temperatura, mas com fluxo de gás de arraste de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ foi de $1,34 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Essa diferença entre os valores da literatura e os encontrados durante o experimento para membranas de mesma espessura deve-se primeiramente à aplicação de um fluxo de gás de arraste maior. O uso de 100 ao invés de $90 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ gera um gradiente de pressão parcial de oxigênio maior e consequentemente, leva a uma maior quantidade de oxigênio permeado. Outro fator relevante é a relação entre as áreas dos picos O_2/N_2 gerados durante a cromatografia gasosa. Isso significa que um fluxo mais baixo pode estar relacionado com a presença de vazamentos durante as medições. Mais camadas de pasta de prata antes do início dos testes devem solucionar o problema, selando melhor a membrana ao tubo de quartzo. Um terceiro motivo seria quanto aos contornos de grãos, pois os íons preferem ser transportados pelos contornos do que pelo volume. Sendo assim, quanto menor o grão, menor será o caminho a ser percorrido pelos íons através dos contornos, e portanto, maior será o fluxo de oxigênio em uma membrana deste tipo.

O desempenho de cada membrana também foi testado em função do fluxo de gás de arraste. A uma mesma temperatura (900°C), é possível observar um aumento do fluxo de permeação de oxigênio com o aumento da vazão de gás de arraste para cada uma das membranas, como mostra a Figura 34. Isso ocorre devido a um aumento da força motriz, pois se aumenta a diferença de pressão parcial de oxigênio entre o lado de alimentação e o lado permeado. As melhorias ocorrem moderadamente em temperaturas mais baixas, e se tornam mais significativas em temperaturas mais elevadas.

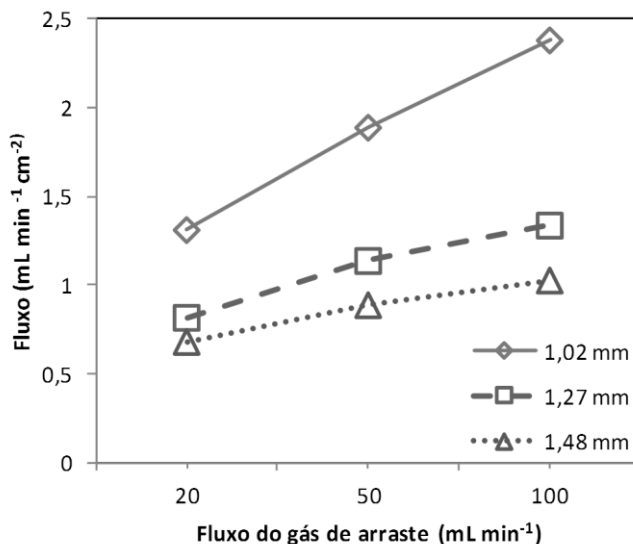


Figura 34: Valores de fluxo de permeação de oxigênio em função do fluxo de gás de arraste, a 900°C.

A Figura 35 mostra o comportamento do fluxo de permeação de oxigênio da membrana de menor espessura em função do fluxo de gás de arraste e da temperatura de operação. Observa-se que maiores quantidades de oxigênio são permeadas em maiores temperaturas e maiores fluxos de gás de arraste. Sendo assim, para a membrana de espessura igual a 1,02 mm, aumentando-se o fluxo de gás de arraste de 20 para 100 ml·min⁻¹ a 900°C, o fluxo de permeação oxigênio cresce em 81,5%, e os aumentos percentuais foram menores conforme se diminuía a temperatura.

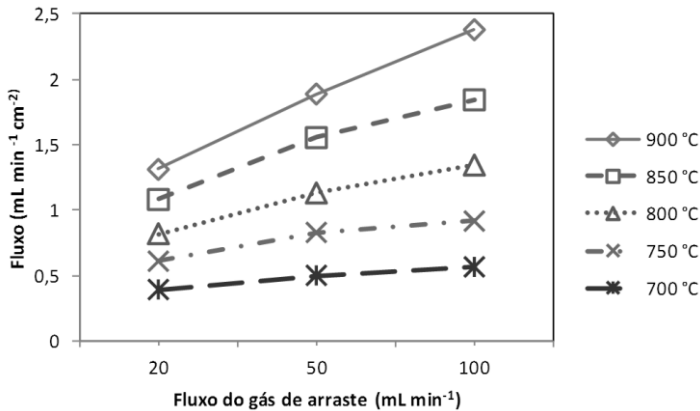


Figura 35: Valores de fluxo de permeação de oxigênio em função do fluxo de gás de arraste, para a membrana de espessura igual a 1,02 mm, em diferentes temperaturas.

Entretanto, apesar dos altos valores de permeação encontrados para todas as membranas, não foi alcançado um nível de saturação de fluxo de oxigênio sob alta vazão de gás de arraste. Sendo assim, esses resultados sugerem que o fluxo de gás de arraste pode ser aumentado ainda mais para alcançar maiores fluxos de oxigênio, como no trabalho de Baumann et al. [51] no qual foram alcançados fluxo de permeação de oxigênio de $67,7 \text{ mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ utilizando fluxo de gás de arraste (argônio) de 400 mL min^{-1} em uma membrana BSCF suportada. Esse foi o fluxo mais alto já reportado para esse tipo de membrana.

6 CONCLUSÕES

A partir dos experimentos e análises realizados, conclui-se que o objetivo principal de fabricar e caracterizar membranas cerâmicas densas de estrutura perovskita foi alcançado. A capacidade de separar seletivamente o oxigênio do ar via condutividade mista iônico-eletrônica também foi observada através dos resultados de permeação de oxigênio em função de diferentes variáveis, como gradiente de pressão parcial, temperatura e espessura da membrana.

A metodologia de preparação do pó utilizando-se o método Pechini modificado (método sol-gel via rota de complexação EDTA-citrato) se mostrou adequada para produzir a membrana planar de composição BSCF 5582. O pó cerâmico apresentou tamanho médio de partículas na ordem de 500 nm.

Resultados de difração de raios-X mostraram a formação da esperada estrutura cristalina do tipo cúbica. As micrografias mostraram que a sinterização das partículas foi realizada com sucesso, formando uma estrutura densa e com diâmetro médio de grãos de aproximadamente 10 μm . Bons resultados de fluxos de permeação de oxigênio foram observados em temperaturas elevadas, entre 700 e 900°C, atingindo um valor máximo de 2,38 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ a 900°C para uma membrana *MIEC* com 1,02 mm de espessura e fluxo de gás de arraste (argônio) igual a 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Análises termogravimétrica e iodométrica possibilitaram o cálculo do teor de vacâncias de oxigênio a temperatura ambiente, chegando à composição final igual a $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,6}$.

Através destes resultados, comprova-se que o fluxo de permeação de oxigênio é influenciado por diversos fatores. Quanto maior a taxa de fluxo, maior será a permeação de oxigênio devido ao aumento da força motriz do sistema, devido ao aumento do gradiente de pressão parcial de oxigênio entre o lado alimentado e permeado. Quanto à espessura, observou-se que o fluxo de permeação aumenta conforme a espessura é reduzida. Porém, o fluxo de permeação aumenta até certo ponto, conhecido como espessura característica/crítica (L_c). Após este limite, o fluxo se mantém constante devido à diminuição do

transporte por difusão no volume, passando a ser regido apenas por reações cinéticas na superfície. Quanto à temperatura, observou-se um aumento do fluxo de permeação de oxigênio com o aumento da temperatura. Isso ocorre devido à energia necessária para o oxigênio molecular ser alcançada a partir de 600°C, mas fluxos mais significantes podem ser observados em temperaturas entre 800 e 1000°C.

Os resultados de permeação de fluxo de oxigênio, quando comparados aos da literatura, se mostraram semelhantes. Porém, não é possível aumentar ainda mais este fluxo apenas reduzindo-se a espessura da membrana, pois o fluxo de oxigênio só aumenta até certo ponto, conhecido como espessura característica. Assim, para serem obtidos valores ainda mais altos de fluxo de oxigênio, sugere-se a adição de novos elementos na composição da membrana, ou seja, a dopagem dos sítios. Como exemplo, sugere-se a utilização de nióbio devido à sua abundância no Brasil. A introdução de certos elementos químicos é capaz de elevar o fluxo de oxigênio em cerca de 2 a 3 vezes em comparação às membranas sem elementos dopantes.

7 REFERÊNCIAS

- [1] J. Emsley, *Nature's building blocks : an A-Z guide to the elements*, Reprinted as TSP paperback 2001. ed., Oxford University Press, Oxford ; New York, 2001.
- [2] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C.D. da Costa, Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation, *Separation and Purification Technology*, 81 (2011) 88-93.
- [3] J.C.D. da Costa, A. Leo, S.M. Liu, Development of mixed conducting membranes for clean coal energy delivery, *Int J Greenh Gas Con*, 3 (2009) 357-367.
- [4] J.C.D. da Costa, J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J Membrane Sci*, 320 (2008) 13-41.
- [5] A. Doukelis, E. Kakaras, D. Glannakopoulos, A. Koumanakos, Economic implications of oxyfuel application in a lignite-fired power plant, *Fuel*, 86 (2007) 2151-2158.
- [6] A. Doukelis, E. Kakaras, A. Koumanakos, D. Glannakopoulos, I. Vorrias, Oxyfuel boiler design in a lignite-fired power plant, *Fuel*, 86 (2007) 2144-2150.
- [7] E. Johannessen, K. Jordal, Study of a H₂ separating membrane reactor for methane steam reforming at conditions relevant for power processes with CO₂ capture, *Energ Convers Manage*, 46 (2005) 1059-1071.
- [8] W.S. Yang, H.H. Wang, X.F. Zhu, L.W. Lin, Development and application of oxygen permeable membrane in selective oxidation of light alkanes, *Top Catal*, 35 (2005) 155-167.
- [9] O. Buchler, J. Serra, W. Meulenberg, D. Sebold, H. Buchkremer, Preparation and properties of thin La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO_{3-δ} perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 91-99.
- [10] A. Abrutis, A. Teiserskis, G. Garcia, K. V. Z. Saltyte, Z. Salciunas, F. V. A. Figueras, S. Rushworth, Preparation of

dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique, *J Membrane Sci*, 240 (2004) 113-122.

[11] A.J. Burggraaf, L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier, Amsterdam ; New York, 1996.

[12] K. Zhang, J. Sunarso, Z.P. Shao, W. Zhou, C.H. Sun, S.B. Wang, S.M. Liu, Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production, *Rsc Adv*, 1 (2011) 1661-1676.

[13] W.S. Yang, H.H. Wang, Y. Cong, Oxygen permeation study in a tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen permeable membrane, *J Membrane Sci*, 210 (2002) 259-271.

[14] S. Bhatia, S.M. Hashim, A.R. Mohamed, Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation from air, *Adv Colloid Interfac*, 160 (2010) 88-100.

[15] M.M. Kuklja, Y.A. Mastrikov, S.N. Rashkeev, E.A. Kotomin, The Structural Disorder and Lattice Stability of $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{-3}$ Complex Perovskites, *Ecs Transactions*, 35 (2011) 2077-2084.

[16] P.S. Manning, J.D. Sirman, J.A. Kilner, Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure, *Solid State Ionics*, 93 (1996) 125-132.

[17] T. Ishihara, J.A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO_3 based perovskite type oxides, *Solid State Ionics*, 113 (1998) 593-600.

[18] E. Ruiz-Trejo, J.D. Sirman, Y.M. Baikov, J.A. Kilner, Oxygen ion diffusivity, surface exchange and ionic conductivity in single crystal Gadolinia doped Ceria, *Solid State Ionics*, 113 (1998) 565-569.

[19] J.A. Lane, J.A. Kilner, Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria, *Solid State Ionics*, 136 (2000) 927-932.

- [20] K. Li, B. Zydorczak, Z.T. Wu, Fabrication of ultrathin $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fibre membranes for oxygen permeation, *Chem Eng Sci*, 64 (2009) 4383-4388.
- [21] A.J. Jacobson, S. Kim, Y.L. Yang, B. Abeles, Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 189-195.
- [22] Y.S. Lin, W. Wang, J. Han, Oxygen Permeation through Thin Mixed-Conducting Solid Oxide Membranes (Vol 40, Pg 786, 1994), *Aiche J*, 40 (1994) 1117-1117.
- [23] K. Li, X.Y. Tan, Y.T. Liu, Mixed conducting ceramic hollow-fiber membranes for air separation, *Aiche J*, 51 (2005) 1991-2000.
- [24] S. Aasland, I.L. Tangen, K. Wiik, R. Odegard, Oxygen permeation of $\text{SrFe}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 713-717.
- [25] P.F. Haworth, S. Smart, J.M. Serra, J.C.D. da Costa, Combined investigation of bulk diffusion and surface exchange parameters of silver catalyst coated yttrium-doped BSCF membranes, *Phys Chem Chem Phys*, 14 (2012) 9104-9111.
- [26] J.C.D. da Costa, J. Sunarso, S. Liu, Y.S. Lin, Oxygen permeation performance of $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ ceramic membranes, *J Membrane Sci*, 344 (2009) 281-287.
- [27] K. Watanabe, D. Takauchi, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Oxygen Permeation Properties of Co-Free Perovskite-Type Oxide Membranes Based on $\text{BaFe}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_{3-\delta}$, *J Electrochem Soc*, 156 (2009) E81-E85.
- [28] A. Feldhoff, J. Martynczuk, M. Arnold, M. Myndyk, I. Bergmann, V. Sepelak, W. Gruner, U. Vogt, A. Hahnel, J. Woltersdorf, Spin-state transition of iron in $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite, *J Solid State Chem*, 182 (2009) 2961-2971.

- [29] A. Leo, S. Liu, J.C.D. da Costa, Z. Shao, Oxygen permeation through perovskite membranes and the improvement of oxygen flux by surface modification, *Sci Technol Adv Mat*, 7 (2006) 819-825.
- [30] C. Yacou, J. Sunarso, C.X.C. Lin, S. Smart, S.M. Liu, J.C.D. da Costa, Palladium surface modified $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fibres for oxygen separation, *J Membrane Sci*, 380 (2011) 223-231.
- [31] S. Liu, X. Tan, Z. Shao, J.C.D. da Costa, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic hollow-fiber membranes for oxygen permeation, *Aiche J*, 52 (2006) 3452-3461.
- [32] S.M. Liu, G.R. Gavalas, Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes, *J Membrane Sci*, 246 (2005) 103-108.
- [33] A. Leo, S. Smart, S. Liu, J.C.D. da Costa, High performance perovskite hollow fibres for oxygen separation, *J Membrane Sci*, 368 (2011) 64-68.
- [34] M. Arnold, H.H. Wang, A. Feldhoff, Influence of CO_2 on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Journal of Membrane Science*, 293 (2007) 44-52.
- [35] A.Y. Yan, V. Maragou, A. Arico, M. Cheng, P. Tsiakaras, Investigation of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ based cathode SOFCII. The effect of CO_2 on the chemical stability, *Appl Catal B-Environ*, 76 (2007) 320-327.
- [36] N. Xu, Li, S.J., Wanqin, Shi, J., Lin, Y.S., Experimental and modeling study on tubular dense membranes for oxygen permeation, *American Institute of Chemical Engineers*, 45 (1999) 2519.
- [37] H. Kusaba, Y. Shibata, K. Sasaki, Y. Teraoka, Surface effect on oxygen permeation through dense membrane of mixed-conductive LSCF perovskite-type oxide, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2249-2253.

- [38] Y. Teraoka, H.M. Zhang, N. Yamazoe, Oxygen-Sorptive Properties of Defect Perovskite-Type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Chem Lett*, (1985) 1367-1370.
- [39] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, Oxygen Permeation through Perovskite-Type Oxides, *Chem Lett*, (1985) 1743-1746.
- [40] P.Y. Zeng, Z.H. Chen, W. Zhou, H.X. Gu, Z.P. Shao, S.M. Liu, Re-evaluation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite as oxygen semi-permeable membrane, *Journal of Membrane Science*, 291 (2007) 148-156.
- [41] P.Y. Zeng, R. Ran, Z.H. Chen, H.X. Gu, Z.P. Shao, J.C.D. da Costa, S.M. Liu, Significant effects of sintering temperature on the performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen selective membranes, *Journal of Membrane Science*, 302 (2007) 171-179.
- [42] L. Ge, Z.P. Shao, K. Zhang, R. Ran, I.C.D. da Costa, S.M. Liu, Evaluation of Mixed-Conducting Lanthanum-Strontium-Cobaltite Ceramic Membrane for Oxygen Separation, *Aiche J*, 55 (2009) 2603-2613.
- [43] L. Tan, X.H. Gu, L. Yang, L.X. Zhang, C.Q. Wang, N.P. Xu, Influence of sintering condition on crystal structure, microstructure, and oxygen permeability of perovskite-related type $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Separation and Purification Technology*, 32 (2003) 307-312.
- [44] H. Wang, Wang, R., Liang, D.T., Yang, W., Experimental and modeling studies on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) tubular membranes for air separation., *Journal of Membrane Science*, 243 (2004) 405-415.
- [45] Z.H. Chen, R. Ran, W. Zhou, Z.P. Shao, S.M. Liu, Assessment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.0-1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 7343-7351.
- [46] X.F. Zhu, S.M. Sun, Y. Cong, W.S. Yang, Operation of perovskite membrane under vacuum and elevated pressures for

high-purity oxygen production, *J Membrane Sci*, 345 (2009) 47-52.

[47] Y.S. Lin, W.J. Wang, J.H. Han, Oxygen Permeation through Thin Mixed-Conducting Solid Oxide Membranes, *Aiche J*, 40 (1994) 786-798.

[48] Y.S. Lin, W.J. Wang, J.H. Han, Oxygen Permeation through Thin Mixed-Conducting Solide Oxide Membranes, *Aiche J*, 40 (1994) 786-798.

[49] X.Y. Tan, S.M. Liu, K. Li, R. Hughes, Theoretical analysis of ion permeation through mixed conducting membranes and its application to dehydrogenation reactions, *Solid State Ionics*, 138 (2000) 149-159.

[50] H. Liu, X.Y. Tan, Z.B. Pang, J.C.D. da Costa, G.Q. Lu, S.M. Liu, Novel dual structured mixed conducting ceramic hollow fibre membranes, *Sep Purif Technol*, 63 (2008) 243-247.

[51] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolastico, F. Schulze-Kuppers, W.A. Meulenbergh, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *J Membrane Sci*, 377 (2011) 198-205.

[52] O. Buchler, J.M. Serra, W.A. Meulenbergh, D. Sebold, H.P. Buchkremer, Preparation and properties of thin $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskitic membranes supported on tailored ceramic substrates, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 91-99.

[53] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C.D. da Costa, High performance yttrium-doped BSCF hollow fibre membranes, *Sep Purif Technol*, 94 (2012) 16-22.

[54] J. Sunarso, S.M. Liu, J.C.D. da Costa, Structure effect on the oxygen permeation properties of barium bismuth iron oxide membranes, *J Membrane Sci*, 351 (2010) 44-49.

[55] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, Importance of the Surface Exchange Kinetics as Rate-Limiting Step in Oxygen Permeation through Mixed-Conducting Oxides, *Solid State Ionics*, 72 (1994) 185-194.

- [56] Y. Xing, S. Baumann, D. Sebold, M. Rüttinger, A. Venskutonis, W.A. Meulenberg, D. Stöver, Chemical Compatibility Investigation of Thin-Film Oxygen Transport Membranes on Metallic Substrates, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 861-866.
- [57] X.F. Chang, C. Zhang, X.L. Dong, C. Yang, W.Q. Jin, N.P. Xu, Experimental and modeling study of oxygen permeation modes for asymmetric mixed-conducting membranes, *Journal of Membrane Science*, 322 (2008) 429-435.
- [58] X.F. Chang, C. Zhang, W.Q. Jin, N.P. Xu, Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes, *Journal of Membrane Science*, 285 (2006) 232-238.
- [59] Z.H. Chen, Z.P. Shao, R. Ran, W. Zhou, P.Y. Zeng, S.M. Liu, A dense oxygen separation membrane with a layered morphologic structure, *Journal of Membrane Science*, 300 (2007) 182-190.
- [60] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich, Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} membranes, *Journal of Membrane Science*, 380 (2011) 68-80.
- [61] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, F.M.M. Snijkers, V.V. Kharton, A. Buekenhoudt, J.J. Luyten, Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} ceramic membranes, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 677-681.
- [62] M. Ikeguchi, K. Ishii, Y. Sekine, E. Kikuchi, M. Matsukata, Improving oxygen permeability in SrFeCo_{0.5}O_x asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure, *Mater Lett*, 59 (2005) 1356-1360.
- [63] Q.Y. Jiang, K.J. Nordheden, S.M. Stagg-Williams, Oxygen permeation study and improvement of

- Ba(0.5)Sr(0.5)Co(0.8)Fe(0.2)O(x) perovskite ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 174-181.
- [64] X.F. Chang, C. Zhang, Y.J. He, X.L. Dong, W.Q. Jin, N.P. Xu, A Comparative Study of the Performance of Symmetric and Asymmetric Mixed-conducting Membranes, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17 (2009) 562-570.
- [65] A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton, F.M.M. Snijkers, J.F.C. Cooymans, J.J. Luyten, J.R. Frade, Processing and oxygen permeability of asymmetric ferrite-based ceramic membranes, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 61-65.
- [66] L. Hong, X.F. Chen, Z.D. Cao, Preparation of a perovskite La_{0.2}Sr_{0.8}CoO_{3-x} membrane on a porous MgO substrate, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 2207-2215.
- [67] S. Lee, J.H. Yu, D.W. Seo, S.K. Woo, Thick-film type oxygen transport membrane: Preparation, oxygen permeation and characterization, *J Electroceram*, 17 (2006) 719-722.
- [68] W. Ito, T. Nagai, T. Sakon, Oxygen separation from compressed air using a mixed conducting perovskite-type oxide membrane, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 809-816.
- [69] A. Kawahara, Y. Takahashi, Y. Hirano, M. Hirano, T. Ishihara, Importance of pore structure control in porous substrate for high oxygen penetration in La(0.6)Sr(0.4)Ti(0.3)Fe(0.7)O(3) thin film for CH(4) partial oxidation, *Solid State Ionics*, 190 (2011) 53-59.
- [70] A. Abrutis, Preparation of dense, ultra-thin MIEC ceramic membranes by atmospheric spray-pyrolysis technique, *Journal of Membrane Science*, 240 (2004) 113-122.
- [71] W.Q. Jin, S.G. Li, P. Huang, N.P. Xu, J. Shi, Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability, *Journal of Membrane Science*, 185 (2001) 237-243.
- [72] H. Middleton, S. Diethelm, R. Ihringer, D. Larrain, J. Sfeir, J. Van Herle, Co-casting and co-sintering of porous

MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO_3 , *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1083-1086.

[73] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolastico, F. Schulze-Koppers, W.A. Meulenbergh, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported $\text{Ba(0.5)Sr(0.5)Co(0.8)Fe(0.2)O(3-\delta)}$ membranes, *Journal of Membrane Science*, 377 (2011) 198-205.

[74] M.L. Fontaine, J.B. Smith, Y. Larring, R. Bredesen, On the preparation of asymmetric $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membranes by tape-casting and co-sintering process, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 310-315.

[75] A. Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, V. Coudert, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier, Elaboration of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ca, Sr and Ba}$) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing, *Journal of Membrane Science*, 333 (2009) 132-140.

[76] G. Etchegoyen, T. Chartier, P. Del-Gallo, An architectural approach to the oxygen permeability of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membrane, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 2807-2815.

[77] S. Araki, Y. Hoshi, S. Hamakawa, S. Hikazudani, F. Mizukami, Synthesis and characterization of mixed ionic-electronic conducting $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\alpha}$ thin film, *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1740-1745.

[78] S. Araki, H. Yamamoto, Y. Hoshi, J.F. Lu, Y. Hakuta, H. Hayashi, T. Ohashi, K. Sato, M. Nishioka, T. Inoue, S. Hikazudani, S. Hamakawa, Synthesis of $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ thin film membranes and its application to the partial oxidation of methane, *Solid State Ionics*, 221 (2012) 43-49.

[79] K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Preparation of oxygen evolution layer/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ dense membrane/porous support

asymmetric structure for high-performance oxygen permeation, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 1377-1381.

[80] K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, N. Yamazoe, Oxygen Permeation of a Dense/Porous Asymmetric Membrane Using $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{BaFe}_{0.975}\text{Zr}_{0.025}\text{O}_{3-\delta}$ System, *Chem Lett*, 38 (2009) 94-95.

[81] K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, Y. Teraoka, N. Yamazoe, K. Shimanoe, High-Performance Oxygen-Permeable Membranes with an Asymmetric Structure Using $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ Perovskite-Type Oxide, *Adv Mater*, 22 (2010) 2367-2370.

[82] M. Matsuka, I.E. Agranovski, R.D. Braddock, Preparation of asymmetric perovskite-type membranes by a settlement method, *Ceram Int*, 36 (2010) 643-651.

[83] V. Sadykov, V. Zarubina, S. Pavlova, T. Krieger, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, E. Sadovskaya, N. Mezentseva, E. Zevak, Design of asymmetric multilayer membranes based on mixed ionic-electronic conducting composites supported on Ni-Al foam substrate, *Catalysis Today*, 156 (2010) 173-180.

[84] A. Leo, S.M. Liu, J.C.D. da Costa, The enhancement of oxygen flux on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) hollow fibers using silver surface modification, *J Membrane Sci*, 340 (2009) 148-153.

[85] A. Thursfield, I.S. Metcalfe, Air separation using a catalytically modified mixed conducting ceramic hollow fibre membrane module, *J Membrane Sci*, 288 (2007) 175-187.

[86] X.Y. Tan, Z.G. Wang, H. Liu, S.M. Liu, Enhancement of oxygen permeation through $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fibre membranes by surface modifications, *J Membrane Sci*, 324 (2008) 128-135.

[87] X.F. Zhu, H.H. Wang, W.S. Yang, Structural stability and oxygen permeability of cerium lightly doped $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

ceramic membranes, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2917-2921.

[88] S. Yakovlev, C.Y. Yoo, S. Fang, H.J.M. Bouwmeester, Phase transformation and oxygen equilibration kinetics of pure and Zr-doped $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide probed by electrical conductivity relaxation, *Appl Phys Lett*, 96 (2010).

[89] J. Sunarso, J. Motuzas, S.M. Liu, J.C.D. da Costa, Bi-doping effects on the structure and oxygen permeation properties of $\text{BaSc}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes, *J Membrane Sci*, 361 (2010) 120-125.

[90] K. Zhang, R. Ran, L. Ge, Z.P. Shao, W.Q. Jin, N.P. Xu, Double-site yttria-doped $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides as oxygen semi-permeable membranes, *J Alloy Compd*, 474 (2009) 477-483.

[91] L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, Inorganic membranes and solid state sciences, *Solid State Sci*, 2 (2000) 313-334.

[92] E. Capoen, M.C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Lofberg, E. Bordes-Richard, J.C. Bolvin, G. Mairesse, R.N. Vannier, Oxygen permeation in bismuth-based materials. Part I: Sintering and oxygen permeation fluxes, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 483-488.

[93] Y. Nigara, J. Mizusaki, M. Ishigame, Measurement of Oxygen Permeability in CeO_2 Doped CsZ , *Solid State Ionics*, 79 (1995) 208-211.

[94] L. Qiu, T.H. Lee, L.M. Liu, Y.L. Yang, A.J. Jacobson, Oxygen Permeation Studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 76 (1995) 321-329.

[95] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita, Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co- or Ni-doped LaGaO_3 perovskite oxide, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 631-636.

[96] J.L. Tang, M.K. Zhu, T. Zhong, Y.D. Hou, H. Wang, H. Yan, Synthesis of fine $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite powders

by coprecipitation method, *Materials Chemistry and Physics*, 101 (2007) 475-479.

[97] F. Zhang, T. Karaki, M. Adachi, Synthesis of nanosized (Pb,Sr)/TiO₃ perovskite powders by coprecipitation processing, *Powder Technology*, 159 (2005) 13-16.

[98] M. Yasukawa, A. Ioroi, K. Ikeuchi, T. Kono, Thermoelectric properties of La-doped SrPbO₃ ceramics prepared by coprecipitation method, *Materials Letters*, 58 (2004) 3536-3539.

[99] M. Mori, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, Fabrication processing condition for dense sintered La(0.6)AE(0.4)MnO(3) perovskites synthesized by the coprecipitation method (AE = Ca and Sr), *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 395-400.

[100] J.H. Han, Y.X. Zeng, Y.S. Lin, Oxygen permeation through fluorite-type bismuth-yttrium-copper oxide membranes, *J Membrane Sci*, 132 (1997) 235-243.

[101] Y.S. Lin, J. Kim, Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes, *J Membrane Sci*, 167 (2000) 123-133.

[102] W.S. Yang, Z.P. Shao, Y. Cong, H. Dong, J.H. Tong, G.X. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} oxygen membrane, *J Membrane Sci*, 172 (2000) 177-188.

[103] K. Li, S.M. Liu, X.Y. Tan, R. Hughes, Synthesis of strontium cerates-based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes, *Ceram Int*, 28 (2002) 327-335.

[104] L.Y. Wu, J.M. Ma, H.B. Huang, R.F. Tian, W.J. Zheng, Y.F. Hsia, Hydrothermal synthesis and (121)Sb Mossbauer characterization of perovskite-type oxides: Ba(2)SbLnO(6) (Ln=Pr, Nd, Sm, Eu), *Materials Characterization*, 61 (2010) 548-553.

[105] L.Y. Wu, X.Y. Mei, W.J. Zheng, Hydrothermal synthesis and characterization of double perovskite Ba₂YSbO₆, *Materials Letters*, 60 (2006) 2326-2330.

- [106] C. Chen, J.R. Cheng, S.W. Yu, L.J. Che, Z.Y. Meng, Hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite crystallites, *Journal of Crystal Growth*, 291 (2006) 135-139.
- [107] D. Wang, R.B. Yu, S.H. Feng, W.J. Zheng, T. Takei, N. Kumada, N. Kinomura, Hydrothermal synthesis of perovskite-type solid solution of $(1-x)\text{BaTiO}_3$ center dot $x\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 329-333.
- [108] R. Lopez, F. Gonzalez, M.E. Villafuerte-Castrejon, Structural and electrical characterization of $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52})(0.96)\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_3$ synthesized by spray drying, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 1549-1553.
- [109] J. Kirchnerova, D. Klvana, Synthesis and characterization of perovskite catalysts, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 307-317.
- [110] A.L. Costa, C. Galassi, E. Roncari, Direct synthesis of PMN samples by spray-drying, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 2093-2100.
- [111] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, Mixed ionic-electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties, *Curr Opin Solid St M*, 6 (2002) 261-269.
- [112] Z.P. Shao, P.Y. Zeng, R. Ran, Z.H. Chen, H.X. Gu, J.C.D. da Costa, S.M. Liu, Significant effects of sintering temperature on the performance of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen selective membranes, *J Membrane Sci*, 302 (2007) 171-179.
- [113] N.P. Xu, L.A. Tan, X.H. Gu, L. Yang, W.Q. Jin, L.X. Zhang, Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *J Membrane Sci*, 212 (2003) 157-165.
- [114] H.H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, H. Caro, Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *J Membrane Sci*, 262 (2005) 20-26.

- [115] W.S. Yang, X.F. Zhu, Y. Cong, Effects of synthesis methods on oxygen permeability of $\text{BaCe}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membranes, *J Membrane Sci*, 283 (2006) 158-163.
- [116] A.L. Shaula, R.O. Fuentes, F.M. Figueiredo, V.V. Kharton, F.M.B. Marques, J.R. Frade, Grain size effects on oxygen permeation in submicrometric $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramics obtained by mechanical activation, *J Eur Ceram Soc*, 25 (2005) 2613-2616.
- [117] M. Arnold, J. Martynczuk, K. Efimov, H.H. Wang, A. Feldhoff, Grain boundaries as barrier for oxygen transport in perovskite-type membranes, *J Membrane Sci*, 316 (2008) 137-144.